

UNIwersytet Warszawski

Wydział Chemii



Maciej Tomasz Gorzkowski

**BADANIA PROCESÓW OSCYLACYJNYCH I MULTISTABILNOŚCI  
W WYBRANYCH UKŁADACH ELEKTROCHEMICZNYCH**

Praca doktorska wykonana w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej  
pod kierunkiem prof. dra hab. Marka Orlika

## Spis treści

I. WSTĘP .....	1
II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	3
1. Wprowadzenie do nieliniowych zjawisk dynamicznych.....	3
2. Elementarne pojęcia dynamiki nieliniowej .....	12
2.1. Definicja układu nieliniowego.....	12
2.2. Pojęcie atraktora.....	13
2.3. Pojęcie bifurkacji.....	14
2.3.1. Bifurkacja siodło-węzeł.....	15
2.3.2. Bifurkacja Hopfa .....	17
2.3.2.1. Nadkrytyczna bifurkacja Hopfa .....	18
2.3.2.2. Podkrytyczna bifurkacja Hopfa.....	19
2.3.3. Bifurkacja siodło-węzeł cykli granicznych .....	21
2.3.4. Bifurkacja homokliniczna .....	22
3. Analiza stabilności stanów stacjonarnych .....	23
3.1. Liniowa analiza stabilności .....	24
3.2. Opis układu dynamicznego za pomocą izoklin głównych oraz pola wektorowego.....	29
4. Wybrane przejawy dynamicznych niestabilności w układach fizycznych i chemicznych.....	37
4.1. Samoorganizujące się struktury konwekcyjne w cieczach.....	37
4.1.1. Klasyczne zjawisko Bénarda .....	37
4.1.2. Zjawiska konwekcyjne związane z gradientami napięcia powierzchniowego rtęci.....	39
4.2. Chemiczne reakcje oscylacyjne .....	46
4.3. Oscylacje i multistabilność w układach elektrochemicznych .....	49

4.3.1. Klasyfikacja oscylatorów elektrochemicznych .....	49
4.3.2. Warunki utraty stabilności w oscylatorach typu N-NDR .....	52
4.3.2.1. Liniowa analiza stabilności jednowymiarowego układu typu N-NDR .....	54
4.3.2.2. Liniowa analiza stabilności dwuwymiarowego układu typu N-NDR .....	55
4.3.3. Dynamiczne niestabilności w anodowym roztwarzaniu metali.....	59
4.3.3.1. Ogólna charakterystyka procesów anodowego roztwarzania metali.....	59
4.3.3.2. Porowata warstwa soli na powierzchni elektrody i jej rola jako prekursora warstwy tlenkowej.....	62
4.3.4. Modele elektryczno-elektrochemiczne .....	66
III. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	74
5. Cel pracy i zakres badań .....	74
6. Odczynniki i aparatura .....	75
6.1. Eksperymenty z użyciem elektrody rtęciowej.....	75
6.1.1. Odczynniki.....	75
6.1.2. Aparatura .....	76
6.2. Eksperymenty z użyciem elektrody wanadowej .....	79
6.2.1. Odczynniki.....	79
6.2.2. Aparatura .....	80
7. Badania konwekcyjnych niestabilności w procesach redukcji jonów rtęci na elektrodzie rtęciowej .....	81
7.1. Badanie warunków powstawania komórek konwekcyjnych .....	81
7.1.1. Wpływ potencjału elektrody Hg na pojawianie się ruchów konwekcyjnych powierzchni rtęci.....	84

7.1.2. Wpływ reakcji synproporcjonowania $\text{Hg}(0)$ i $\text{Hg}(\text{II})$ na intensywność ruchów konwekcyjnych powierzchni rtęci .....	87
7.2. Potencjostatyczne oscylacje prądu wywołane przez konwekcję podczas redukcji $\text{Hg}(\text{II})$ .....	88
7.3. Bistabilność i galwanostatyczne oscylacje potencjału podczas redukcji jonów rtęci sprzężonej z konwekcją.....	92
7.3.1. Bistabilność .....	93
7.3.2. Oscylacje galwanostatyczne.....	94
7.4. Prosty model teoretyczny układu konwekcyjnego z elektrodą rtęciową .....	98
7.4.1. Definicja modelowego układu dynamicznego.....	99
7.4.1.1. Podstawowe założenia modelu .....	99
7.4.1.2. Opis prądu faradajowskiego.....	101
7.4.1.3. Stacjonarny prąd faradajowski.....	102
7.4.1.4. Równania definiujące układ dynamiczny .....	103
7.4.2. Dobór parametrów modelu .....	104
7.4.3. Liniowa analiza stabilności analizowanego układu dynamicznego.....	107
7.4.3.1. Przypadek jednowymiarowy .....	107
7.4.3.2. Przypadek dwuwymiarowy .....	107
7.4.4. Możliwości i ograniczenia modelu.....	111
7.4.5. Transformacja do zmiennych bezwymiarowych .....	112
7.5. Podsumowanie badań z użyciem elektrody rtęciowej. ....	113
8. Badania dynamicznych niestabilności w procesie anodowego roztwarzania elektrody wanadowej w roztworze kwasu fosforowego i innych kwasów .....	115
8.1. Wstępna charakterystyka elektrochemiczna układu $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	115
8.2. Oscylacje prądu podczas elektroroztwarzania stacjonarnej elektrody wanadowej w roztworze $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	119



8.3. Oscylacje i bistabilność w anodowym roztwarzaniu wirującej wanadowej elektrody dyskowej w roztworach $H_3PO_4$ .....	127
8.4. Wpływ zewnętrznego oporu szeregowego na niestabilności w procesie roztwarzania wirującej elektrody wanadowej .....	133
8.5. Złożona charakterystyka impedancyjna układu $V/H_3PO_4$ .....	135
8.6. Porównawcze badania elektroroztwarzania elektrody wanadowej w środowisku innych kwasów .....	139
8.6.1.Charakterystyka anodowego roztwarzania wirującej elektrody wanadowej w kwasie siarkowym(VI) .....	139
8.6.2.Charakterystyka anodowego roztwarzania wirującej elektrody wanadowej w kwasie azotowym(V) .....	143
8.6.3.Charakterystyka anodowego roztwarzania wirującej elektrody wanadowej w kwasie chlorowym(VII) .....	148
8.6.4.Charakterystyka anodowego roztwarzania wirującej elektrody wanadowej w kwasie trifluorooctowym .....	150
8.6.5.Elektrozotwarzanie elektrody wanadowej w kwasie chlorowodorowym i kwasie octowym .....	155
8.7. Teoretyczny model dynamicznych niestabilności w układzie $V/H_3PO_4$ .....	155
8.7.1.Elektrochemiczne właściwości układu $V/H_3PO_4$ .....	155
8.7.2.Równania definiujące układ dynamiczny .....	164
8.7.3.Wyniki numerycznego całkowania równań układu dynamicznego .....	167
8.7.4.Analiza stabilności układu $V/H_3PO_4$ metodą izoklin głównych .....	172
8.8. Podsumowanie badań nad anodowym roztwarzaniem elektrody wanadowej. ....	179
9. Podsumowanie i wnioski .....	180

## I. WSTĘP

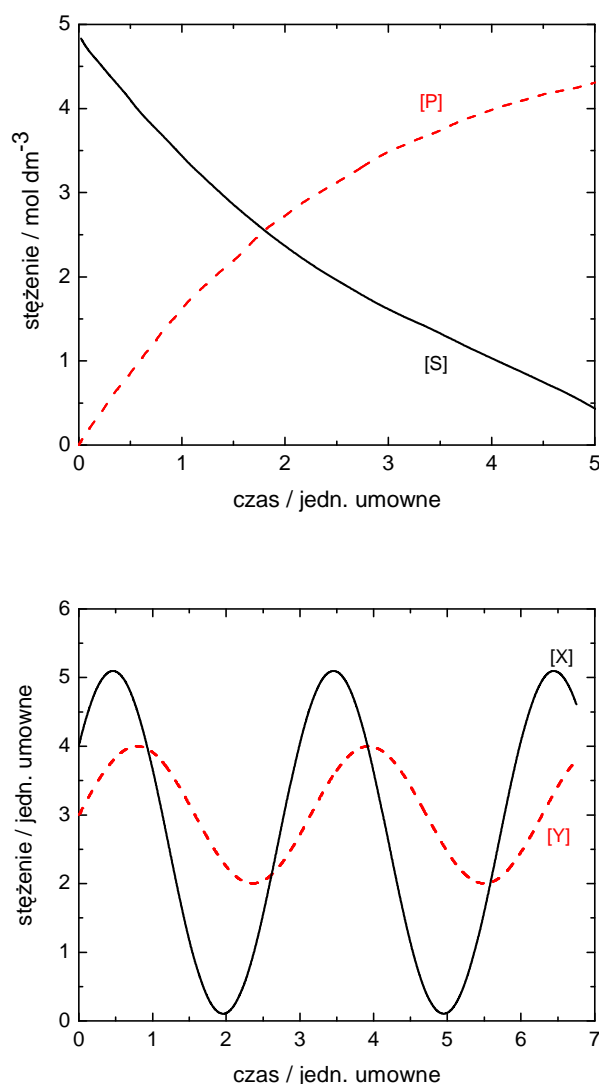
Dynamiczna samoorganizacja w nierównowagowych układach chemicznych stanowi rozwijającą się dziedzinę badań, będącą częścią studiów nad analogicznymi zjawiskami obserwowanymi zarówno w materii nieożywionej, jak i w procesach biologicznych. Przejawy takiej samoorganizacji to m. in. spontaniczne oscylacyjne zmiany stanu całego układu (analogiczne do pulsowania serca w żywym organizmie) i powiązane z nimi tworzenie stacjonarnych lub niestacjonarnych struktur dyssypatywnych, określanych w tym ostatnim przypadku jako „fale chemiczne”. Po okresie intensywnych badań nad oscylacjami stanu różnych układów jako całości, w ostatnich latach coraz większy wysiłek skierowany jest na zrozumienie mechanizmu powstawania różnego typu struktur, m. in. tzw. struktur Turinga, mających stanowić chemiczny model morfogenezy. Innym przejawem dynamicznej samoorganizacji jest multistabilność, polegająca na możliwości wykazywania przez układ różnych zachowań dla tych samych parametrów kontrolnych, w zależności od drogi, na jakiej parametry te były osiągane. W homogenicznych reakcjach chemicznych zmiana parametrów kontrolnych dokonuje się zwykle poprzez regulację szybkości przepływu reagentów przez otwarty reaktor. Z kolei w elektrochemii analogiczne postępowanie polega na płynnej zmianie przyłożonego napięcia (eksperyment potencjodynamiczny) lub wymuszonego przepływu prądu elektrycznego (eksperyment galwanodynamiczny). Obserwowane wtedy dla niektórych procesów oscylacje prądu/potencjału i/lub multistabilność stanowią wyjściowy materiał do poszukiwania mechanizmu powstawania takich niestabilności. Analiza mechanizmu wielu elektrochemicznych układów dynamicznych wskazuje, iż zasadnicze znaczenie w powstawaniu niestabilności ma ujemny opór różniczkowy widoczny w charakterystyce prądowo-potencjałowej procesu elektrodowego; opór ten oznaczany będzie dalej w tej pracy symbolem NDR (ang. *Negative Differential Resistance*). Istnienie NDR wprowadza do dynamiki układu elektrochemicznego sprzężenia zwrotne, niezbędne do wykazywania oscylacji czy multistabilności. Taki ujemny opór może powstawać na drodze różnych, szczegółowych mechanizmów – np. poprzez postępującą z potencjałem pasywację powierzchni metalicznej anody, poprzez inhibicję przeniesienia elektronu przez adsorbującą się na powierzchni elektrody związek organiczny lub odwrotnie – desorbującą się z niej substancję działającą elektrokatalitycznie na przeniesienie elektronu.

Celem niniejszej pracy jest pogłębienie wiedzy na temat roli NDR w niestabilnościach elektrochemicznych poprzez analizę dwóch zasadniczo odmiennych procesów elektrochemicznych. Jednym z nich jest elektroredukcja jonów rtęci na metalicznej katodzie rtęciowej, czemu towarzyszą ruchy konwekcyjne granicy faz: elektroda/roztwór, a zależność ich natężenia od potencjału elektrody wytwarza obszar ujemnego oporu różniczkowego. Drugi z analizowanych procesów to anodowe roztwarzanie elektrody wanadowej w różnych środowiskach, ukazujące złożone zachowania dynamiczne. Zgodnie z metodologią dynamiki nieliniowej, w obu przypadkach obserwowane eksperymentalnie zachowania zostały opisane za pomocą odpowiednich modeli matematycznych (numerycznych). Celem konstrukcji takich modeli jest wykazanie zasadniczych elementów mechanizmów reakcji, odpowiedzialnych za samoorganizację, co ułatwia następnie porównywanie dynamiki zupełnie różnych układów (nie tylko elektrochemicznych, a nawet nie tylko chemicznych) i wykazywanie ujawniających się wtedy uniwersalności w przejściach między różnymi sposobami ich zachowania.

## II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### 1. Wprowadzenie do nieliniowych zjawisk dynamicznych

Typowym przykładem nieliniowych zjawisk dynamicznych są reakcje oscylacyjne. Pod tym pojęciem rozumiemy reakcje, w których zachodzą niemonotoniczne zmiany stężenia niektórych reagentów (w przypadku homogenicznych reakcji oscylacyjnych są to zwykle produkty przejściowe), co przedstawia Rys. 1.



Rys. 1 Porównanie zmian stężenia w czasie: a) substratu S i produktu P w typowej reakcji chemicznej; b) substancji przejściowych X i Y w reakcji oscylacyjnej [1]. Spontaniczne oscylacyjne zmiany stężeń mogą się pojawić tylko w układach, gdzie z dostateczną intensywnością zachodzą procesy nieodwracalne, którym towarzyszy dyssypacja energii.

Pierwsze procesy oscylacyjne zaobserwowano jeszcze w XIX wieku, dotyczyły one jednak układów heterogenicznych. Między innymi, barwne struktury osadów otrzymane przez Rungego stały się dla Lieseganga inspiracją do badań nad periodycznym wytrącaniem osadów. Należy też odnotować pochodzące z tamtego okresu pierwsze doniesienia o oscylacyjnym przebiegu procesów elektrochemicznych [2] oraz, będące rezultatem badań nad krzywą elektrokapilarną elektrody rtęciowej, skonstruowanie tzw. „pulsującego serca rtęciowego” [3].

Na początku XX wieku matematycy – najpierw Lotka, a następnie Volterra – zaproponowali proste modelowe mechanizmy reakcji, które prowadziły do występowania oscylacji stężeń produktów przejściowych również w układach homogenicznych. Modele te spotkały się jednak wówczas ze sporą krytyką, płynącą głównie z klasycznego pojmowania II zasady termodynamiki. W ujęciu Boltzmanna, zasada ta wykluczała spontaniczne powstawanie jakichkolwiek uporządkowań w układach jednorodnych, ponieważ w trakcie takich procesów entropia układu (rozumiana jako miara liczby sposobów, na jakie energia układu jest rozłożona pomiędzy dostępne rodzaje ruchów – translacyjnych, rotacyjnych i oscylacyjnych) mogłaby ulegać wyłącznie zmniejszeniu. Tymczasem wszystkie układy powinny dążyć od mało prawdopodobnego stanu o dużym uporządkowaniu do bardziej prawdopodobnego stanu o mniejszym uporządkowaniu, czemu towarzyszy wzrost entropii układu izolowanego lub układu i jego otoczenia razem wziętych.

Spór o realność chemicznych procesów oscylacyjnych został ostatecznie rozstrzygnięty w 1921 roku przez Braya, który odkrył, że wydzielanie jodu i gazowego tlenu podczas rozkładu nadtlenu wodoru, katalizowanego jodanem(V) ma periodyczny przebieg. Ostatnie wątpliwości rozwiązało odkrycie w latach pięćdziesiątych przez Biełousowa reakcji nazwanej później reakcją Biełousowa-Żabotyńskiego, w której kwas malonowy lub (w wersji oryginalnej) cytrynowy utleniany był za pomocą bromianu(V) w obecności katalitycznej pary redoks (np.  $\text{Ce(III)/Ce(IV)}$ ) w kwaśnym środowisku.

Zrozumienie tego typu procesów od strony termodynamicznej wymaga nowego, bardziej ogólnego spojrzenia na II zasadę termodynamiki. Aby zasada ta była spełniona, suma zmian entropii układu i entropii otoczenia (czyli entropia uniwersum) musi pozostawać stała, gdy

zachodzi proces odwracalny lub rosnąć, jeśli zachodzi proces nieodwracalny. Ten warunek opisuje równanie (1)

$$dS_{\text{układu}} + dS_{\text{otoczenia}} = dS_{\text{otoczenia}} \geq 0 \quad (1)$$

Jak widać z powyższego równania, jeśli procesowi bieżącemu w układzie towarzyszyć będzie odpowiednio duża produkcja entropii przenoszonej do otoczenia, entropia układu może maleć w trakcie procesu tak długo, jak długo wzrost entropii otoczenia przewyższa spadek entropii układu. Typowym przykładem sytuacji, w której malejącej entropii układu towarzyszy rosnąca entropia otoczenia jest krzepnięcie cieczy. Jak dla wszystkich procesów przebiegających w warunkach stałej temperatury, zmiany entropii układu spełniają nierówność

$$dS_{\text{układu}} \geq \frac{Q_{\text{wymienione}}}{T_{\text{układu}}} \quad (2)$$

gdzie  $Q_{\text{wymienione}}$  to ilość energii wymienionej między układem a otoczeniem na sposób ciepła. Dla układów równowagowych (dla procesów odwracalnych) powyższa nierówność zamienia się w równanie, w układach nierównowagowych produkcja entropii jest większa od wyrażenia po prawej stronie.

Jak wynika z równania (1), jedynie w układzie izolowanym, w którym zachodzi proces nieodwracalny, entropia układu będzie zawsze wzrastać.

$$dS_{\text{układu izolowanego}} = dS_{\text{uniwersum}} \geq 0 \quad (3)$$

I rzeczywiście, w układach izolowanych nie mogą spontanicznie powstawać trwałe uporządkowania, chociaż mogą powstawać uporządkowania przejściowe, bądź w jednej części układu mogą powstawać uporządkowania napędzane wzrostem entropii w drugiej części układu (druga część układu pełni więc rolę otoczenia dla pierwszej części).

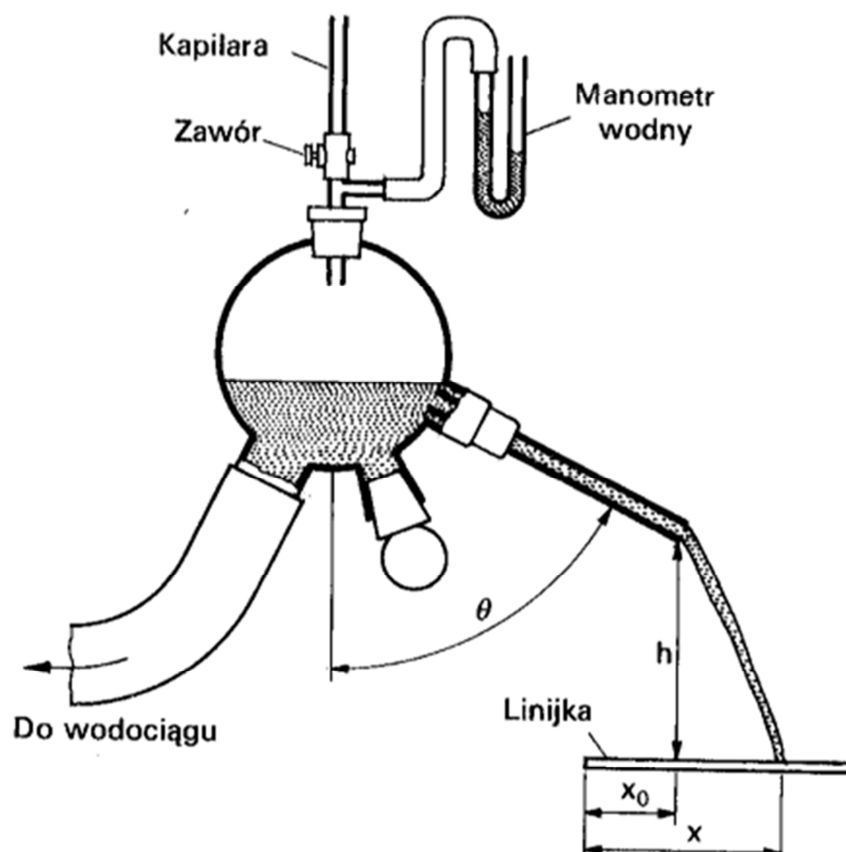
Procesy nieodwracalne charakteryzują się dyssypacją (rozpraszaniem) energii, czyli oddawaniem energii do otoczenia na sposób ciepła, co prowadzi do wzrostu entropii otoczenia. To oznacza, że w układzie otwartym uporządkowania (struktury) mogą powstawać pod warunkiem, że proces ten zostanie okupiony odpowiednią ilością energii rozproszonej w trakcie towarzyszących procesów nieodwracalnych. Powstające w ten sposób

struktury są zatem strukturami nierównowagowymi. Takie uporządkowania, powstające daleko od stanu równowagi, zostały nazwane przez Ilyę Prigogina strukturami dyssypatywnymi. Pojęcie struktur dyssypatywnych obejmuje nie tylko struktury przestrzenne, ale również czasowe (jak oscylacje stanu całego układu) i czasowo-przestrzenne (jak fale chemiczne).

Analiza rzeczywistych procesów oscylacyjnych i modeli teoretycznych pozwoliła ustalić ogólne kryteria termodynamiczne i kinetyczne, których spełnienie jest niezbędne do wystąpienia struktur dyssypatywnych:

1. Układ musi znajdować się daleko od stanu równowagi, czyli siła napędowa reakcji musi mieć dużą, co do modułu, wartość (np.  $\Delta F$  dla reakcji izotermiczno-izochorycznych,  $\Delta G$  dla reakcji izotermiczno-izobarycznych), co jest równoznaczne ze znaczną produkcją entropii w procesach nieodwracalnych.
2. Wśród równań opisujących dynamikę zmian stanu układu (np. równań kinetycznych lub równań opisujących dynamikę zmian potencjału elektrody) muszą znajdować się takie, które zawierają człony nieliniowe, np. iloczyn stężeń substratów lub stężenie jednego z substratów podniesione do potęgi większej niż 1.
3. W mechanizmie reakcji muszą występować pętle sprzężeń zwrotnych dodatnich (autokataliza) i ujemnych (autoinhibicja) o naprzemiennym działaniu.

Innym niż oscylacje przykładem nierównowagowych dynamicznych niestabilności jest zjawisko multistabilności. Polega ono na tym, że dla tych samych parametrów kontrolnych układ może znajdować się w jednym z kilku stabilnych stanów stacjonarnych, zależnie od historii zmian tych parametrów. Sytuacja taka nie mogłaby oczywiście mieć miejsca w przypadku układu równowagowego, o charakterystyce jednoznacznie określonej przez aktualny zestaw parametrów. Istnienie obszaru multistabilnego jest równoznaczne z występowaniem histerezy w zachowaniu układu podczas cyklicznej zmiany parametru kontrolnego. Prosty przykład takiego zjawiska jest doświadczenie obrazujące dynamikę przepływu cieczy w specjalnym naczyniu przedstawionym na Rys. 2.

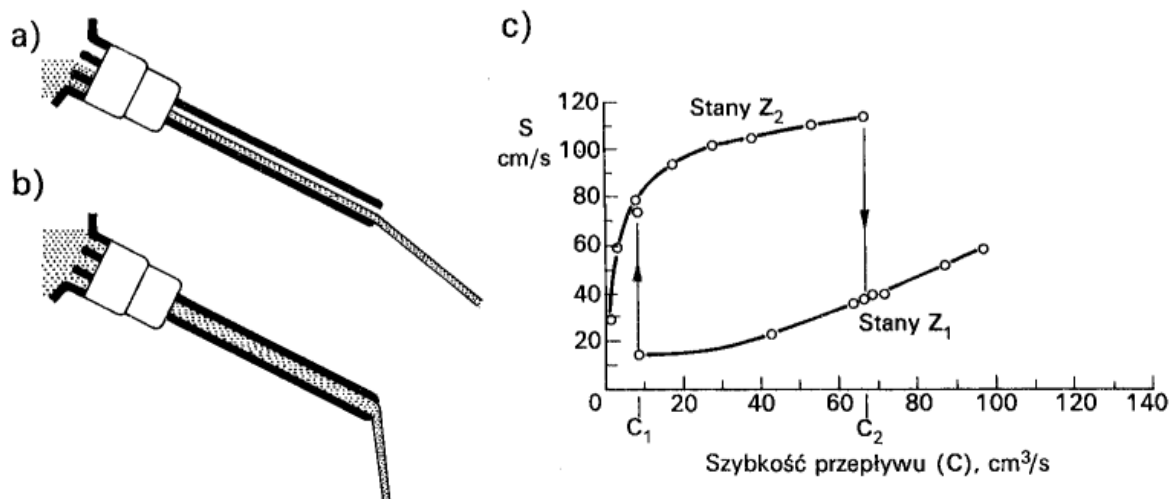


Rys. 2 Schemat naczynia przepływowego do modelowania zjawisk oscylacyjnych. Przedrukowane za zgodą z [4] ©1987 American Chemical Society

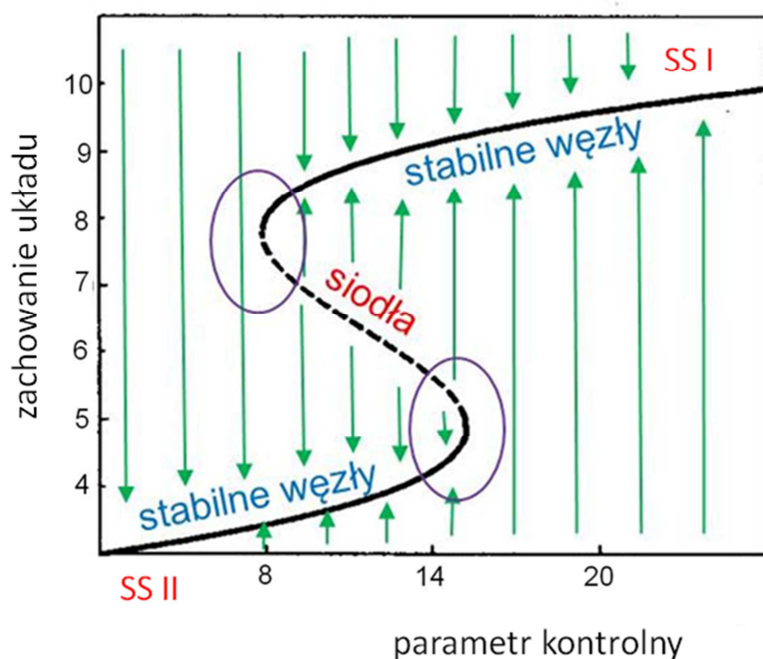
Dla zamkniętego układu kapilarnego przebieg zmian zachowania układu pokazany jest na Rys. 3.

Jeśli szybkość dopływu wody przewyższa szybkość wypływu wody, poziom wody w kolbie rośnie (i odwrotnie). Rosnący poziom wody prowadzi do odcięcia kontaktu między wnętrzem kolby i atmosferą na zewnątrz poprzez rurkę, którą wypływa woda i znaczącego zmniejszenia szybkości, z którą woda wypływa z naczynia. Kiedy szybkość dopływu wody znajduje się w zakresie pomiędzy wartościami  $C_1$  i  $C_2$ , oba stany  $Z_1$  jak i  $Z_2$  są lokalnie stabilne – w przypadku niewielkiego (tzn. nie wkraczającego w obszar przyciągania konkurencyjnego stanu stacjonarnego) odchylenia od danego stanu stacjonarnego układ powróci do pierwotnej gałęzi, a w przypadku odpowiednio dużego odchylenia, układ może przeskoczyć na sąsiednią gałąź stanów stacjonarnych.





Rys. 3 Sposób wypływu wody z naczynia z Rys. 2 dla zamkniętego ujścia kapilarnego. a) stan  $Z_2$  – szybki wypływ, gdy istnieje kontakt powietrza między wnętrzem kolby i zewnętrzną atmosferą, b) stan  $Z_1$ , wypływ powolny w porównaniu z  $Z_2$ , gdy nie ma kontaktu wnętrza kolby z atmosferą, c) histereza szybkości wypływu cieczy, w zależności od kierunku parametru kontrolnego  $C$ . Przedział  $(C_1, C_2)$  parametru kontrolnego jest zakresem bistabilności. Przedrukowane za pozwoleniem z [4] ©1987 American Chemical Society.



Rys. 4 Pełny diagram stanów stacjonarnych (stabilnych węzłów i niestabilnych - siodła) dla układu bistabilnego. Strzałki pokazują kierunki ewolucji układu w stronę odpowiedniego stabilnego stanu stacjonarnego.

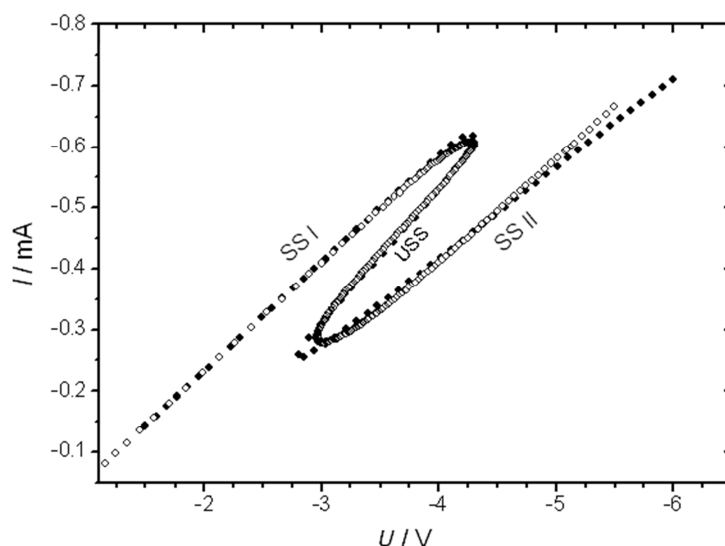
Dynamikę układów bistabilnych można dokładniej przedstawić konstruując pełny diagram stanów stacjonarnych, taki jak przedstawiony na Rys. 4.

Diagram taki ma kształt podwójnej fałdy złożonej z dwóch gałęzi stabilnych stanów stacjonarnych (obserwowanych eksperymentalnie), przedzielonej zestawem niestabilnych stanów stacjonarnych (niemożliwych, ze względu na fluktuacje, do zaobserwowania bez zastosowania specyficznych procedur stabilizujących). Stabilne stany stacjonarne są stabilnymi węzłami, niestabilne stany stacjonarne są siodłami, zgodnie z nomenklaturą wykorzystywaną w klasyfikacji trajektorii fazowych układów dynamicznych [1, 5, 6, 7] dla układów dwuwymiarowych, przeniesioną na układy jednowymiarowe. Stąd przejście układu między zachowaniem monostabilnym i bistabilnym jest przejawem bifurkacji siodło-węzeł.

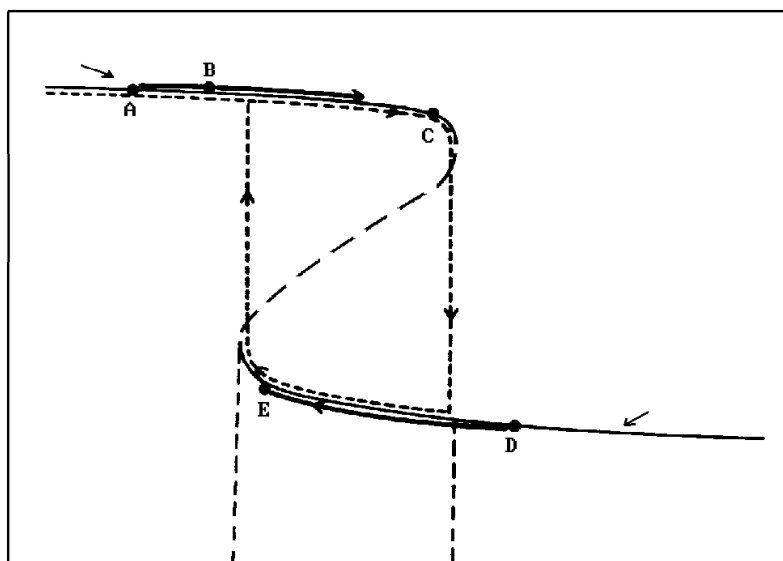
Jak wynika z diagramu na Rys. 4, układ, początkowo znajdujący się na gałęzi stanów SS II, wraz ze wzrostem wartości parametru kontrolnego (na przykład ze wzrostem wartości siły napędowej procesu) pozostaje na niej również po wejściu w obszar bistabilności, który kończy się wraz z utratą stabilności przez stan SS II. W tym momencie (w punkcie odwróconej bifurkacji siodło-węzeł) układ przeskakuje do stabilnego stanu SS I. Kiedy wartość parametru kontrolnego zostanie ponownie obniżona, układ pozostanie w gałęzi stanów stacjonarnych SS I aż do osiągnięcia drugiego punktu bifurkacji. W ten sposób w zachowaniu układu pojawia się histereza wywołana cykliczną zmianą parametru kontrolnego. Układ zyskuje tym samym pamięć (ang. *memory effect*), ponieważ stan układu w obszarze bistabilnym zależy od jego historii.

W układach elektrochemicznych rolę cyklicznie zmienianego parametru kontrolnego pełni najczęściej potencjał elektrody (w pomiarach potencjodynamicznych) bądź natężenie narzuconego prądu (w pomiarach galwanodynamicznych). Jednym z licznych przykładów bistabilności w procesach elektrodowych może być charakterystyka elektroredukcji rodankowych kompleksów niklu(II) na strumieniowej elektrodzie rtęciowej (Rys. 5).

W większości znanych chemicznych układów dynamicznych zachowanie bistabilne i oscylacyjne są ze sobą ściśle powiązane, co ilustruje Rys. 6.

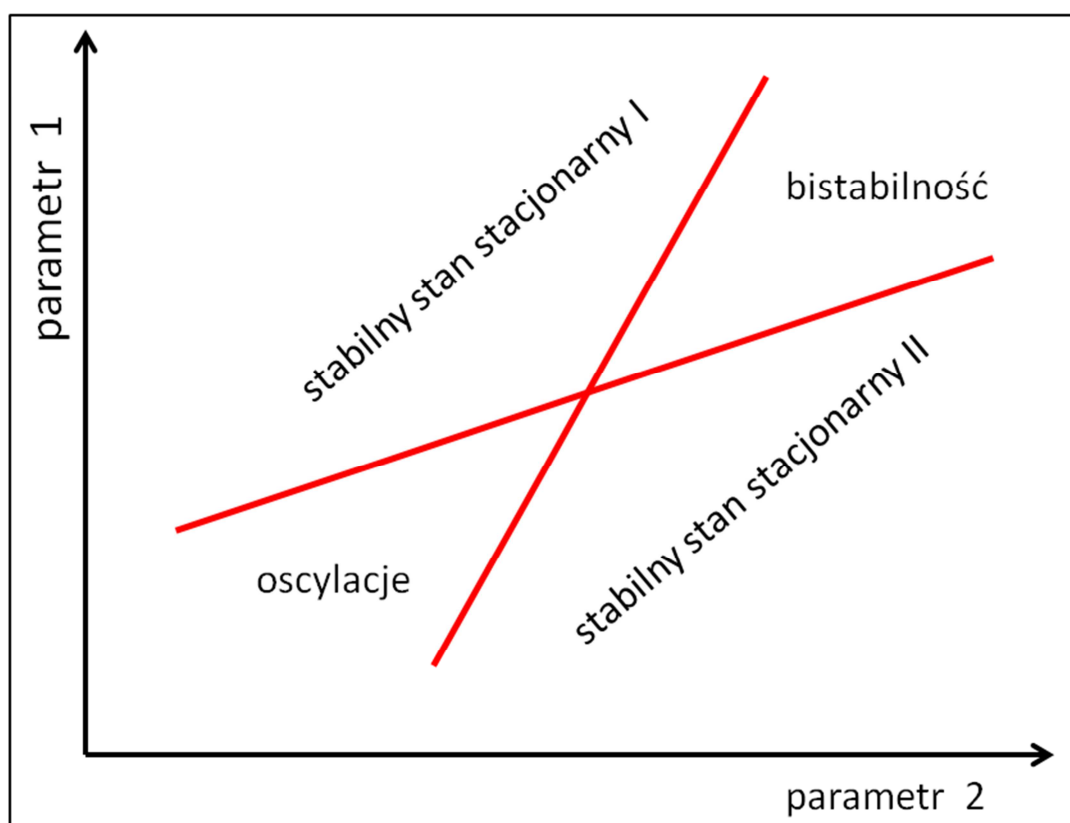


Rys. 5 Diagram stabilnych (SS I, SS II) i niestabilnych (USS) stanów stacjonarnych dla reakcji elektroredukcji rodankowych kompleksów niklu(II) na strumieniowej elektrodzie rtęciowej. (●) – punkty obserwowane eksperymentalnie, (○) punkty uzyskane w wyniku teoretycznego modelowania tego procesu. Przedrukowane za zgodą z [8] ©1987 American Chemical Society.



Rys. 6 Diagram ukazujący stany stacjonarne stężenia jednego z reagentów X w zależności od stężenia drugiego z reagentów Z. Stężenie Z ulega zmianie wraz z czasem, a kierunek tej zmiany zależy od stężenia X. Diagram ten odpowiada charakterystyce OREGONATORA – modelu reakcji oscylacyjnej Biełousowa-Żabotyńskiego w warunkach reaktora przepływowego. Przedrukowane za zgodą z [5] ©1987 American Chemical Society.

Stacjonarne stężenie formy X szybko dostosowuje się do stężenia formy Z. Ponadto kierunek zmiany stężenia formy Z (znak  $d[Z]/dt$ ) zależy od stężenia formy X. Kiedy układ znajduje się na górnej gałęzi stanów stacjonarnych (SS I) stężenie Z rośnie, aż do takiej wartości  $[Z]$ , dla której istnieje tylko jeden stabilny stan stacjonarny na gałęzi SS II, przez co stan układu przechodzi szybko do tych stanów. Stany stacjonarne SS II charakteryzują się tym, że stężenie formy Z powoli maleje, co po pewnym czasie prowadzi do utraty stabilności gałęzi SS II i układ przeskakuje z powrotem na gałąź SS I. Sytuacja taka powtarza się periodycznie, co odpowiada spontanicznemu zachowaniu oscylacyjnemu.



Rys. 7 Schemat typowego krzyżowego diagramu bifurkacji dla układu dynamicznego zgodnego z modelem Boissonade'a i De Keppera [9], w którym istnieje związek między bistabilnością i oscylacjami.

Szczegółowo relacjami między oscylacjami i bistabilnością zajmowali się Boissonade i De Kepper [9]. Sformuowali oni następujące warunki występowania zachowań oscylacyjnych:

1. W badanym układzie może pojawiać się bistabilność.
2. Stan układu określają dwa parametry, które są od siebie zależne.

3. Sprzężenie między tymi parametrami ma inny charakter w różnych stanach układu.
4. Wpływ jednego z parametrów na drugi musi być znacząco wolniejszy od odpowiedzi układu na zmiany tego parametru.

Układy, które spełniają powyższe warunki, wykazują charakterystyczny krzyżowy kształt diagramu bifurkacji (XPD – *cross shaped diagram*). Typowe wzajemne położenie obszarów oscylacji, monostabilności i bistabilności ukazuje schematyczny Rys. 7.

## 2. Elementarne pojęcia dynamiki nieliniowej

Zanim przejdę do szczegółowego opisu zjawisk typowych dla dynamiki nieliniowej w układach elektrochemicznych, omówię niezbędne uniwersalne matematyczne podstawy dynamiki nieliniowej.

### 2.1. Definicja układu nieliniowego

Układy nieliniowe najprościej zdefiniować jako układy, które nie są liniowe. Układy liniowe to takie, w których reakcja układu na bodziec jest proporcjonalna do wielkości bodźca. Oznacza to, że układ liniowy wykazuje dwie własności: *addytywność* i *homogeniczność*.

Addytywność opisuje równanie:

$$f(x + y) = f(x) + f(y) \quad (4)$$

które oznacza, że odpowiedź układu na sumę bodźców jest równa sumie odpowiedzi na oba bodźce osobno. Homogeniczność można zapisać równaniem

$$f(\alpha x) = \alpha f(x) \quad (5)$$

i dla każdego  $\alpha \in \mathbb{R}$  zasada homogeniczności wynika z zasady addytywności.

Obie powyższe zasady można połączyć w *zasadę superpozycji*

$$f(\alpha x + \beta y) = \alpha f(x) + \beta f(y) \quad (6)$$

Liniowe równania różniczkowe opisujące takie układy są stosunkowo łatwe do analitycznego rozwiązania, dlatego układy fizyczne reprezentowane przez układy liniowych równań różniczkowych stały się przedmiotem zainteresowania nauki o wiele wcześniej i są o wiele lepiej zbadane niż układy nieliniowe. Zjawiska badane w tej pracy istnieją natomiast właśnie dzięki nieliniowej reakcji układu na bodźce. Poważnym utrudnieniem w analizie układów nieliniowych jest, w większości przypadków, brak możliwości uzyskania analitycznych rozwiązań równań różniczkowych opisujących stan układu. Dlatego pożyteczne są metody jakościowej analizy równań nieliniowych dostarczające istotnej informacji o samym charakterze ich rozwiązań bez konieczności ich uzyskania.

Do takich metod, które wykorzystałem w mojej pracy należą: liniowa analiza stabilności (Rozdział 3.1) oraz analiza izoklin głównych oparta na badaniu znaku pochodnych opisujących dynamikę układu w czasie (Rozdział 3.2).

## 2.2. Pojęcie atraktora

Atraktor to stan lub zbiór stanów, do którego dąży układ w trakcie swojej ewolucji w czasie. Ewentualne zaburzenia stanu układu, który osiągnął atraktor są wygaszane. Jeśli układ opisany jest przez  $n$  zmiennych, atraktor może być opisany jako obszar w  $n$ -wymiarowej przestrzeni fazowej, do którego dąży stan układu. Atraktor może mieć charakter lokalny – wtedy stan układu będzie zmierzał do niego tylko jeśli znajduje się w pewnym ograniczonym obszarze dookoła niego (tak zwany obszar przyciągania, ang. *basin of attraction*). Atraktor globalny to stan lub zbiór stanów, dla którego obszarem przyciągania jest cała przestrzeń fazowa możliwych dynamicznych stanów układu.

Istnieją 3 podstawowe typy atraktorów. Atraktor punktowy to stan układu reprezentowany przez punkt w przestrzeni fazowej, w którym układ nie ulega dalszym zmianom. Przykładem takiego atraktora jest stan równowagi dynamicznej (o zerowej produkcji entropii) bądź nierównowagowy stan stacjonarny (o niezerowej produkcji entropii). Do tego typu atraktorów należą stabilny węzeł (zlew) oraz stabilne ognisko (porównaj Rys. 16). Bardziej

złożonym typem atraktora jest stabilny cykl graniczny, czyli zamknięta trajektoria stanów układu w przestrzeni fazowej. Podróż układu wzdłuż takiej trajektorii objawia się jako oscylacje zmiennych dynamicznych. Ostatnim typem atraktora jest dziwny atraktor – czyli złożona trajektoria o przebiegu bardzo czułym na warunki początkowe. Dziwny atraktor jest przykładem obiektu fraktalnego - figury geometrycznej o niecałkowitym wymiarze. Dziwny atraktor jest charakterystyczny dla aperiodycznych (chaotycznych) oscylacji układu określanych jako chaos deterministyczny.

Przeciwieństwem pojęcia atraktora jest repeler (zwany też źródłem), który może mieć charakter niestabilnego węzła bądź niestabilnego ogniska. Innym, zawsze niestabilnym punktem w przestrzeni fazowej jest siodło, do którego układ zmierza z dwóch kierunków, a opuszcza go w dwóch pozostałych, analogicznie do drogi kropli wody na powierzchni końskiego siodła.

### **2.3. Pojęcie bifurkacji**

Pojęcie bifurkacji zostało wprowadzone przez Henriego Poincarégo w 1885 roku, w pierwszej pracy [10] z dziedziny matematyki opisującej takie pojęcie. Bifurkacja zachodzi, kiedy stosunkowo mała, ciągła zmiana wartości jednego (lub kilku) parametru kontrolnego układu prowadzi do nagłej jakościowej (czyli topologicznej natury) zmiany zachowania układu. Wartość parametru kontrolnego, dla której ma miejsce bifurkacja, zwana jest punktem bifurkacji. Istnieją też bifurkacje, wymagające zmiany więcej niż jednego parametru (są to bifurkacje o kowymiarze  $n$ ).

Jeżeli topologiczna zmiana portretu fazowego zawiera się w stosunkowo niewielkim otoczeniu punktu bifurkacji (czyli jeśli można prześledzić zmianę własności układu zmieniając nieznacznie wartość parametru kontrolnego w otoczeniu wartości krytycznej dla wystąpienia bifurkacji) mówimy o bifurkacji lokalnej.

Do przykładów bifurkacji lokalnych należą:

- bifurkacja siodło-węzeł
- bifurkacja transkrytyczna

- bifurkacja widłowa
- bifurkacja podwojenia okresu
- bifurkacja Hopfa

Z kolei bifurkacje globalne mają miejsce, kiedy niepunktowy atraktor (na przykład periodyczna orbita) ulega zderzeniu z innym atraktorem. Taka sytuacja wywołuje zmiany topologii trajektorii fazowych, których nie da się zawrzeć w wybranym otoczeniu punktu bifurkacji. Zmiany w topologii mogą się przejawiać dowolnie daleko od miejsca bifurkacji, stąd określenie bifurkacje globalne.

Do przykładów bifurkacji globalnych należą:

- bifurkacja siodło – węzeł cykli granicznych, oraz jej szczególny przypadek o poetyckiej nazwie „blue sky catastrophe”, w wyniku której „znikąd” (ang. *out of the clear blue sky*) pojawia się (lub znika) stabilny cykl graniczny o nieskończenie długim okresie [11] .
- bifurkacja homokliniczna, w której cykl graniczny zderza się z punktem siodłowym
- bifurkacja heterokliniczna, w której cykl graniczny ulega zderzeniu z dwoma lub więcej punktami siodłowymi
- bifurkacja SNIPER (*Saddle-Node Infinite Period bifurcation*), w której stabilny węzeł i punkt siodłowy równocześnie pojawiają się na cyklu granicznym, wywołane wydłużeniem okresu oscylacji do nieskończoności.

Poniżej opiszę bardziej szczegółowo wybrane rodzaje bifurkacji, które występują najczęściej w układach elektrochemicznych.

### 2.3.1. Bifurkacja siodło-węzeł

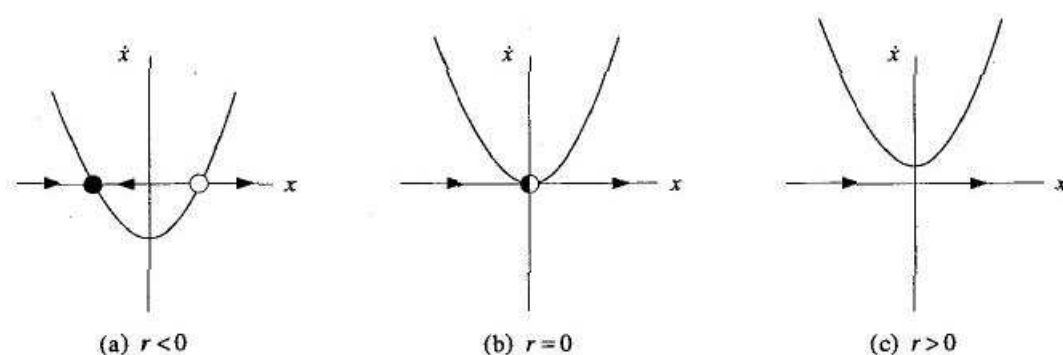
Bifurkacja siodło-węzeł to bifurkacja, w wyniku której pojawiają się bądź znikają punkty stałe (stany stacjonarne). Przykładowy 1-wymiarowy układ dynamiczny, w którym ma miejsce taka bifurkacja, opisany jest równaniem:



$$\dot{x} = r + x^2 \quad (7)$$

gdzie  $r$  to parametr bifurkacji, który może przyjmować wartości ujemne, dodatnie lub zero. Ściśle rzecz biorąc, nazwa tej bifurkacji wynika z terminologii stosowanej w przypadku 2-wymiarowych układów dynamicznych (porównaj Rys. 16).

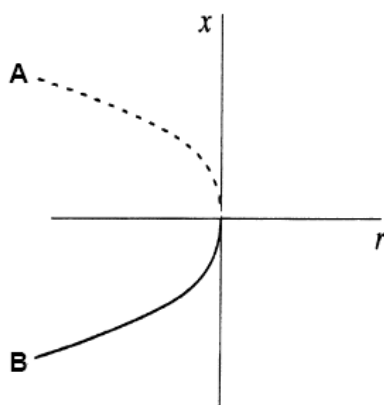
Wygodnym sposobem ilustracji stabilności zaangażowanych w tę bifurkację stanów stacjonarnych jest pole wektorowe, przedstawione na Rys. 8.



Rys. 8 Diagram pól wektorowych dla bifurkacji siodło-węzeł w jednowymiarowym układzie dynamicznym (7), dla różnych wartości parametru bifurkacji  $r$ . Przedrukowane za zgodą z [12] ©1995 American Institute of Chemical Engineers

Dla parametru bifurkacji  $r < 0$  układ ma dwa stany stacjonarne, z których jeden jest stabilny (zaznaczony jako pełny punkt), a jeden niestabilny (zaznaczony jako pusty punkt). O stabilności stanu stacjonarnego decyduje znak pochodnej  $dx/dt$  w jego otoczeniu, reprezentowany jako kierunek strzałki na Rys. 8 – jeśli obie strzałki skierowane są ku punktowi stałemu, jest on stabilny, jeśli przynajmniej jedna wskazuje kierunek przeciwny, punkt stały jest niestabilny (czyli nawet najmniejsze zaburzenie wytrąci układ ze stanu stacjonarnego). Dla parametru bifurkacji  $r > 0$  układ nie ma w ogóle stanów stacjonarnych,  $r = 0$  jest więc punktem bifurkacji, rozdzielającym obszary istnienia i nieistnienia punktów stałych.

Rys. 9 przedstawia diagram bifurkacji dla układu opisanego równaniem (7) w funkcji  $r$  jako parametru bifurkacji.



*Rys. 9 Diagram bifurkacji dla jednowymiarowego układu zdefiniowanego równaniem (7), w którym występuje bifurkacja siodło-węzeł.  $r$  - parametr bifurkacji, linia przerywana (A) przedstawia niestabilne stany stacjonarne, linia ciągła (B) przedstawia stabilne stany stacjonarne. Przedrukowane za zgodą z [12] ©1995 American Institute of Chemical Engineers*

W charakterystyce typowych układów chemicznych lub elektrochemicznych bifurkacja siodło-węzeł prowadzi zwykle do pojawienia się bistabilności (lub bardziej ogólnie - multistabilności).

### **2.3.2. Bifurkacja Hopfa**

Bifurkacja Hopfa ma miejsce wtedy, gdy punktowy atraktor traci stabilność na rzecz stabilnego cyklu granicznego. Innymi słowy bifurkacja Hopfa przejawia się poprzez przejście układu ze stanu stacjonarnego do stanu oscylacyjnego (np. oscylacyjnych zmian stężeń reagentów lub natężenia płynącego prądu).

Bifurkacja Hopfa nie może pojawić się w ciągłym układzie jednowymiarowym, co oznacza, że do jej wystąpienia (co za tym idzie – do zaobserwowania oscylacji) niezbędny jest układ co najmniej dwuwymiarowy, czyli przynajmniej dwie zmienne dynamiczne, opisane odpowiednimi równaniami różniczkowymi.

Wyróżniamy *nadkrytyczną* i *podkrytyczną* bifurkację Hopfa [12].

### 2.3.2.1. Nadkrytyczna bifurkacja Hopfa

Nadkrytyczna bifurkacja Hopfa przejawia się jako powstanie oscylacji, których amplituda  $A$  wynosi 0 w punkcie bifurkacji i rośnie wraz z odległością od niego, proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego z odchylenia parametru bifurkacji  $\mu$  od wartości krytycznej w punkcie bifurkacji  $\mu_c$  ( $A \sim \sqrt{\mu - \mu_c}$ ). Przykładowy modelowy układ, w którym pojawia się nadkrytyczna bifurkacja Hopfa, przedstawiają równania (8) i (9) [12].

$$\dot{r} = \mu r - r^3 \quad (8)$$

$$\dot{\theta} = \omega + br^2 \quad (9)$$

Powyższe równania zapisane są we współrzędnych biegunowych  $(\theta, r)$ , z początkiem układu współrzędnych w punkcie bifurkacji, gdzie  $\mu$  - parametr bifurkacji decydujący o stabilności punktu stałego,  $\omega$  - parametr opisujący częstotliwość oscylacji dla  $r \rightarrow 0$  (nieskończenie małej amplitudy),  $b$  - parametr opisujący zależność częstotliwości oscylacji od ich amplitudy.



Rys. 10 Portrety fazowe układu opisanego równaniami (8) i (9) dla wartości parametru bifurkacji  $\mu$  poniżej i powyżej krytycznej wartości, dla której występuje nadkrytyczna bifurkacja Hopfa (wartość krytyczna,  $\mu_c=0$ ). Dla  $\mu < 0$  w układzie istnieje stabilny stan stacjonarny (stabilne ognisko), dla  $\mu > 0$  punkt  $(0,0)$  jest niestabilnym ogniskiem otoczonym stabilnym cyklem granicznym o promieniu  $r = \sqrt{\mu}$ . Przedrukowane za zgodą z [12] ©1995 American Institute of Chemical Engineers

Rys. 10 zawiera reprezentatywne portrety fazowe takiego układu przed i po bifurkacji Hopfa. Dla  $\mu < 0$  układ zawsze podąża w stronę stabilnego punktu stacjonarnego po spiralnej trajektorii, której kierunek zależy od znaku parametru  $\omega$ . Dla  $\mu > 0$  punkt  $(0,0)$  nie jest już

stabilny ( $dr/dt > 0$ ) a za to stabilny staje się istniejący wtedy cykl graniczny o promieniu  $r = \sqrt{\mu}$ . W takim przypadku trajektorie fazowe przybierają kształt spiral zmierzających do stabilnego cyklu granicznego zarówno od wewnątrz, z punktu  $(0, 0)$ , jak i z zewnątrz tej trajektorii.

Cechą charakterystyczną nadkrytycznej bifurkacji Hopfa jest także brak histerezy w dynamice układu podczas cyklicznej zmiany parametru bifurkacji  $\mu$ .

Omówiony powyżej układ równań jest oczywiście wyidealizowanym obrazem. W większości rzeczywistych układów, w których pojawia się nadkrytyczna bifurkacja Hopfa, cykl graniczny jest eliptyczny i ulega dodatkowemu zniekształceniu w miarę jak  $\mu$  oddala się od  $\mu_c$ .

### 2.3.2.2. Podkrytyczna bifurkacja Hopfa

Podkrytyczna bifurkacja Hopfa przejawia się nagłym pojawieniem się oscylacji o stosunkowo dużej amplitudzie, w miarę stopniowej zmiany parametru bifurkacji.

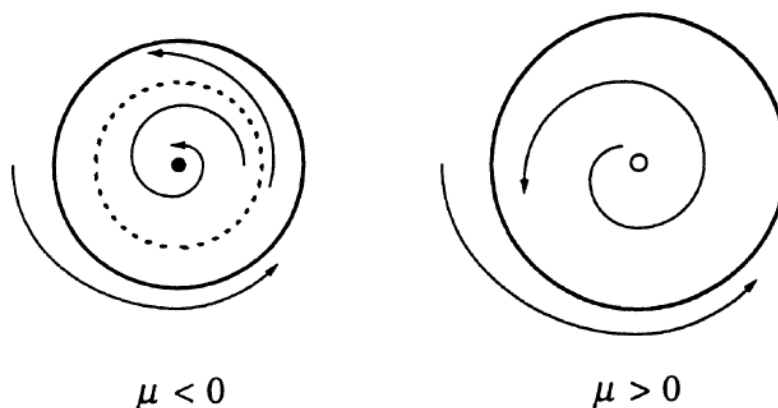
Modelowy układ, w którym pojawia się podkrytyczna bifurkacja Hopfa, opisuje układ równań

$$\dot{r} = \mu r + r^3 - r^5 \quad (10)$$

$$\dot{\theta} = \omega + br^2 \quad (11)$$

Zestawienie równań (8) i (10) pokazuje różnicę, która odpowiada za zmianę bifurkacji Hopfa z nadkrytycznej w podkrytyczną. W równaniu (10) występuje zarówno człon stabilizujący, jak i destabilizujący układ.

Na Rys. 11 przedstawiony jest portret fazowy układu ((10), (11)), w którym występuje podkrytyczna bifurkacja Hopfa. Dla parametru bifurkacji  $\mu \in (-\frac{1}{4}; 0)$  w układzie współistnieją: stabilny cykl graniczny, niestabilny cykl graniczny i stabilny stan stacjonarny.



Rys. 11 Portrety fazowe układu opisanego równaniami (10) i (11) dla wartości parametru bifurkacji  $\mu$  poniżej i powyżej wartości, dla której występuje podkrytyczna bifurkacja Hopfa (wartość krytyczna,  $\mu = 0$ ). Pełny punkt – stabilny stan stacjonarny, pusty punkt – niestabilny stan stacjonarny, okrąg – stabilny cykl graniczny, przerywany okrąg – niestabilny cykl graniczny. Przedrukowane za zgodą z [12]  
©1995 American Institute of Chemical Engineers

Dla  $\mu = 0$  niestabilny cykl graniczny zderza się ze stabilnym ogniskiem i oba ulegają anihilacji. Układ w tym momencie przeskakuje do drugiego, cyklicznego atraktora, jedyne, który pozostał w przestrzeni fazowej. Jeśli parametr bifurkacji zmieniany jest w odwrotnym kierunku (od wartości dodatnich), cykl graniczny pozostaje jednak stabilny nawet po zmianie znaku parametru  $\mu$  na ujemny. Przy zmianie znaku, w wyniku podkrytycznej bifurkacji Hopfa (nieobserwowalnej w tym momencie w realnym układzie eksperymentalnym) pojawia się niestabilny cykl graniczny. Oscylacje w takim układzie znikają dopiero na drodze innej bifurkacji, zwanej bifurkacją siodło-węzeł cykli granicznych, która ma miejsce dla  $\mu = -1/4$ .

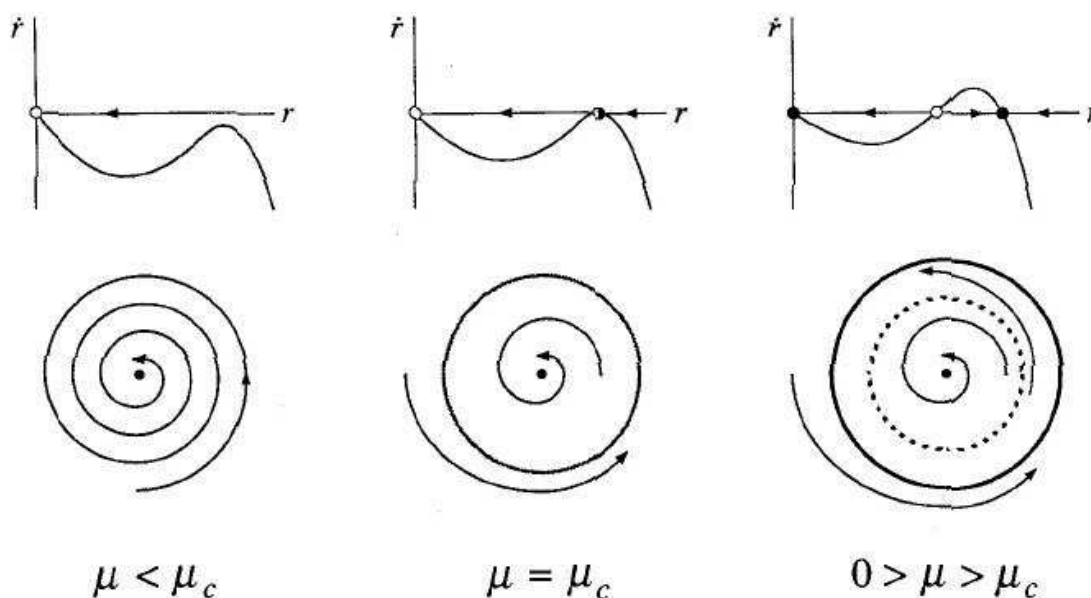
Podsumowując, powyższy opis pokazuje dwie charakterystyczne cechy odróżniające bifurkację Hopfa od nadkrytycznej: w przypadku podkrytycznej bifurkacji Hopfa oscylacje pojawiają się od razu z pewną niezerową amplitudą oraz obserwujemy **histerezę** podczas cyklicznej zmiany parametru bifurkacji.

Podkrytyczna bifurkacja Hopfa pojawia się między innymi w niestabilnościach towarzyszących dynamice przepływu płynów [13], dynamice komórek nerwowych [14], a także odkształceniach i wibracjach skrzydeł samolotu w trakcie lotu [15, 16].

### 2.3.3. Bifurkacja siodło-węzeł cykli granicznych

W układzie opisanym równaniami (10) i (11), oprócz podkrytycznej bifurkacji Hopfa, występuje też bifurkacja siodło-węzeł cykli granicznych. Ta bifurkacja jest przykładem bifurkacji globalnej. Reprezentatywne portrety fazowe tego układu, pokazujące schemat tej bifurkacji wraz ze zmianą wartości parametru  $\mu$  przedstawia Rys. 12.

W portretach tych widać pewną analogię do bifurkacji siodło-węzeł punktów stałych – wraz ze zmianą parametru bifurkacji wokół stabilnego stanu stacjonarnego pojawia się stan półstabilny (w tym przypadku cykl graniczny), który wraz z dalszą zmianą parametru bifurkacji rozdziela się na dwa stany (cykle) – stabilny i niestabilny.



Rys. 12 Portrety fazowe układu, w którym występuje bifurkacja siodło-węzeł cykli granicznych. Dla  $\mu < \mu_c$  istnieje jedynie pojedynczy stabilny punkt stacjonarny. Dla  $\mu = \mu_c$  pojawia się półstabilny cykl graniczny, który dla  $\mu > \mu_c$  rozdziela się na stabilny i niestabilny cykl graniczny. Przedrukowane za zgodą z [12] ©1995 American Institute of Chemical Engineers

Histeresa, wspomniana przy okazji podkrytycznej bifurkacji Hopfa, jest więc konsekwencją różnicy w wartości parametru bifurkacji między punktem bifurkacji dla podkrytycznej bifurkacji Hopfa i bifurkacji siodło-węzeł cykli granicznych.

#### 2.3.4. Bifurkacja homokliniczna

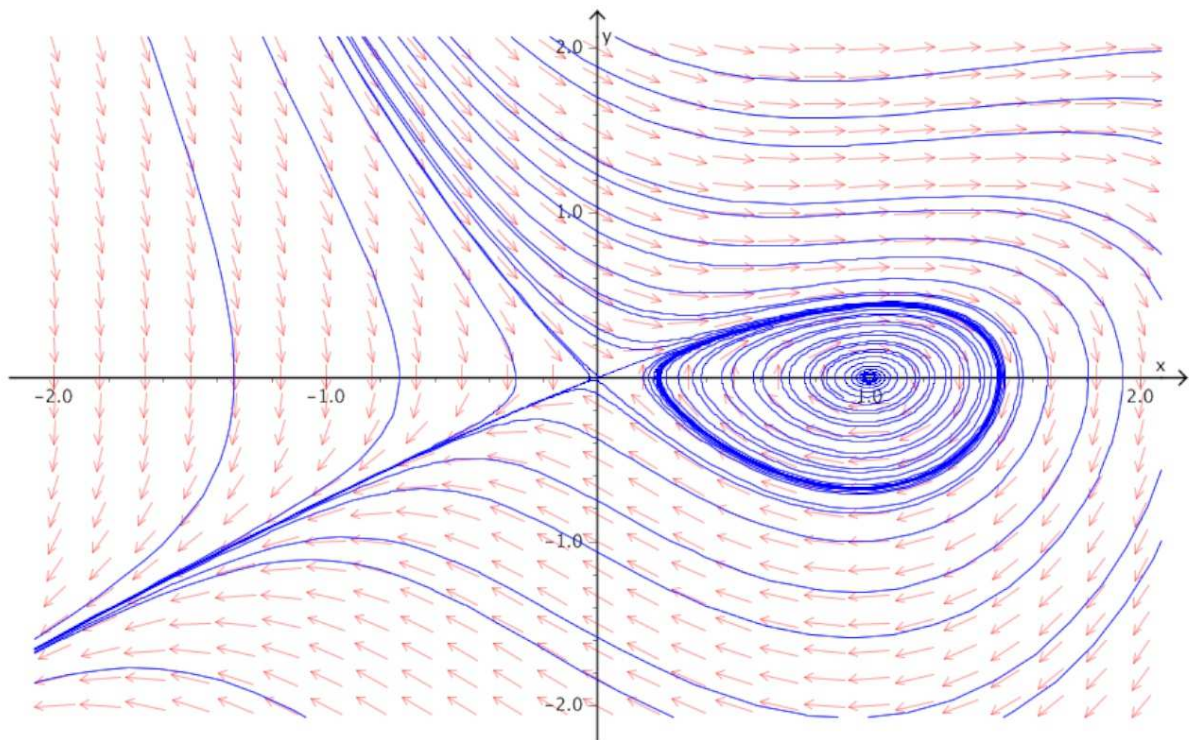
Bifurkacja homokliniczna ma miejsce, kiedy cykl graniczny zderza się z punktem siodłowym, co prowadzi do zmiany cyklu granicznego w orbitę homokliniczną. Bifurkacja ta nazywana też bywa bifurkacją siodło-pętla (ang. *saddle-loop bifurcation*) i należy do bifurkacji ogólnie nazywanych bifurkacjami nieskończonego okresu.

Rozważmy układ opisany równaniami:

$$\dot{x} = y \quad (12)$$

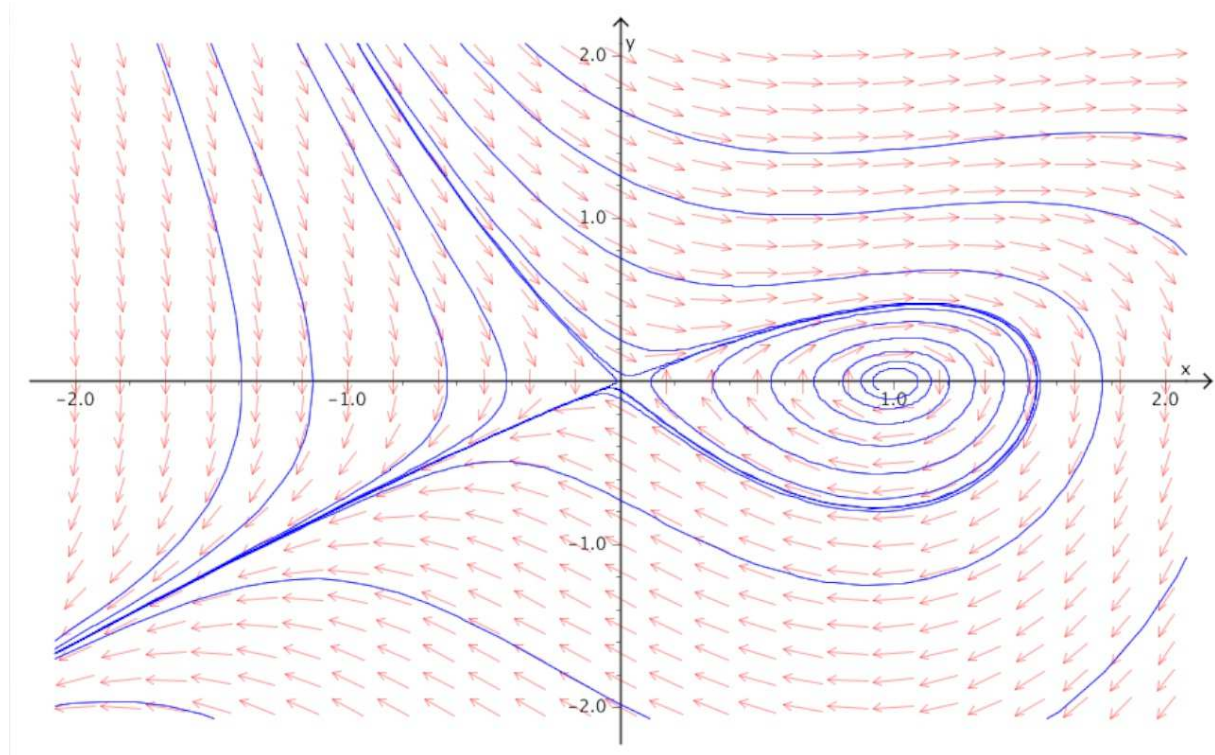
$$\dot{y} = \mu y + x - x^2 + xy \quad (13)$$

gdzie  $\mu$  jest parametrem bifurkacji. Punkt  $(0,0)$  jest siodłem dla wszystkich wartości parametru  $\mu$ . Dla  $\mu > -1$  istnieje stabilny cykl graniczny dookoła punktu  $(1,0)$  widoczny na Rys. 13.



Rys. 13 Trajektorie fazowe układu opisanego równaniami (12) i (13) dla wartości parametru  $\mu=-0,92$ . Widoczny jest cykl graniczny otaczający punkt  $(1,0)$ . Rysunek wykonany przy użyciu [17].

Wraz ze wzrostem parametru  $\mu$  cykl graniczny powiększa się i dla wartości  $\mu \approx -0,8645$  dotyka punktu  $(0,0)$ , w wyniku czego powstaje orbita homokliniczna. Dla większych wartości parametru  $\mu$  trajektorie fazowe układu uciekają z otoczenia punktu  $(1,0)$ , tak jak na Rys. 14



Rys. 14 Trajektorie fazowe układu opisanego równaniami (12) i (13) dla wartości parametru  $\mu = -0,86$ , nieznacznie przekraczającej wartość, dla której ma miejsce bifurkacja homokliniczna. Widoczna pozostałość po cyklu granicznym dookoła punktu  $(1,0)$ . Rysunek wykonany przy użyciu [17].

### 3. Analiza stabilności stanów stacjonarnych

Główną przeszkodą w teoretycznej analizie układów dynamicznych jest nieliniowość opisujących je równań. Uzyskanie rozwiązań analitycznych jest niemal zawsze niemożliwe. Numeryczne całkowanie równań różniczkowych pozwala co prawda uzyskać teoretyczne przebiegi stanu układu w czasie, jednak dla układów nieliniowych przebiegi takie często wymagają bardzo długiego czasu obliczeniowego i muszą być prowadzone dla pełnego



zakresu parametrów kontrolnych z dostatecznie dużą rozdzielczością, aby nie pominąć ewentualnie występujących zachowań. Co więcej, w układach nieliniowych mamy często do czynienia z procesami charakteryzującymi się znacząco odmiennymi skalami czasowymi (zwłaszcza dla procesów prowadzących do oscylacji relaksacyjnych), bądź procesami, których szybkość znacząco (nawet o kilka rzędów wielkości) zmienia się w trakcie ewolucji układu (na przykład dla procesów autokatalitycznych). Taka sytuacja wymusza albo stosowanie nieekonomicznie krótkiego kroku czasowego, albo skomplikowanych algorytmów dostosowujących aktualny krok czasowy do szybkości zmian zmiennych dynamicznych. Dodatkowo, w przypadku procesów nieliniowych, małe błędy związane z zaokrągleniem wartości zmiennych dynamicznych, nieuniknionym w przypadku obliczeń numerycznych, ulegają wzmocnieniu w procesie numerycznego całkowania, co dodatkowo wymusza zastosowanie bardziej rygorystycznie dobranego (optymalnego) kroku czasowego. Każde z powyższych zastrzeżeń może stać się źródłem problemów ze stabilnością obliczeń numerycznych.

Często jednak wystarczającym, a także najbardziej interesującym elementem analizy układów dynamicznych jest określenie wyłącznie jakościowej zmiany w zachowaniu układu następującej wraz ze zmianą parametrów kontrolnych układu bez rozwiązywania definiujących go nieliniowych równań różniczkowych.

W tym celu wykorzystuje się różne sposoby uzyskania tego typu informacji o ogólnym zachowaniu rozwiązań równań różniczkowych. Do najczęściej stosowanych należą: liniowa analiza stabilności i metoda izoklin.

### **3.1. Liniowa analiza stabilności**

Zgodnie z twierdzeniem Lapunowa [18], charakter stanu stacjonarnego w układzie opisanym za pomocą równań nieliniowych jest taki sam jak w układzie opisanym równaniami liniowymi, uzyskanymi przez linearyzację oryginalnych równań nieliniowych w bliskim otoczeniu stanu stacjonarnego [19]. Liniowa analiza stabilności układów nieliniowych wykorzystuje to twierdzenie.

W celu przedstawienia istoty takiej analizy rozważmy układ dwóch autonomicznych równań różniczkowych:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y) \quad (14)$$

$$\frac{dy}{dt} = g(x, y) \quad (15)$$

gdzie funkcje  $f(x, y)$  i  $g(x, y)$  są nieliniowe. Niech  $(x_0, y_0)$  będzie punktem stałym układu, co oznacza, że spełnione są zależności:

$$f(x_0, y_0) = 0 \quad (16)$$

$$g(x_0, y_0) = 0 \quad (17)$$

W celu uproszczenia matematycznej strony analizy stabilności, wygodnie będzie zdefiniować nowe zmienne  $(u, v)$  będące miarą odchylenia wartości  $(x, y)$  od stanu stacjonarnego (miarą stopnia zaburzenia stanu stacjonarnego):

$$u = x - x_0 \quad (18)$$

$$v = y - y_0 \quad (19)$$

Stabilność stanu stacjonarnego można ocenić badając los zaburzenia stanu stacjonarnego tzn. czy zaburzenie będzie wzmacniane, czy wygaszane. W tym celu należy rozwinąć prawą stronę równań (14) i (15) w szereg Taylora wokół punktu  $(x_0, y_0)$ :

$$\frac{du}{dt} = \frac{dx}{dt} = f(x_0, y_0) + u \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_0 + v \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_0 + O(u^2, v^2, uv) \quad (20)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dy}{dt} = g(x_0, y_0) + u \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_0 + v \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_0 + O(u^2, v^2, uv) \quad (21)$$

gdzie wyrażenie  $O(u^2, v^2, uv)$  określa nieliniowe człony rozwinięcia w szereg Taylora, które dla niewielkich wartości  $u$  i  $v$  (czyli w okolicy stanu stacjonarnego) są zaniedbywalnie małe w porównaniu z członami liniowymi.

Z definicji stanu stacjonarnego  $f(x_0, y_0) = g(x_0, y_0) = 0$  i stąd:

$$\frac{du}{dt} = \frac{dx}{dt} \approx u \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_{ss} + v \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_{ss} \quad (22)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dy}{dt} \approx u \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_0 + v \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_0 \quad (23)$$

Tę ewolucję zaburzenia  $(u, v)$  można przedstawić w równoważnej postaci macierzowej:

$$\begin{pmatrix} \frac{du}{dt} \\ \frac{dv}{dt} \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (24)$$

gdzie  $\mathbf{A}$  jest macierzą Jacobiego w punkcie  $(x_0, y_0)$  – czyli w stanie stacjonarnym.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_0 & \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_0 \\ \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_0 & \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad (25)$$

Ogólne rozwiązanie układu równań (22) i (23) ma postać:

$$u = \alpha \cdot \exp(\lambda t) \quad (26)$$

$$v = \beta \cdot \exp(\lambda t) \quad (27)$$

przy czym dla układu 2-wymiarowego wielkość  $\lambda$  jest w ogólnym przypadku liczbą zespoloną. Oczywistym jest, że los zaburzenia zależy od znaku części rzeczywistej parametru  $\lambda$  (będącego wartością własną macierzy Jacobiego  $\mathbf{A}$ ). Dla  $\text{Re}(\lambda) > 0$  zaburzenie będzie wzmacniane, dla  $\text{Re}(\lambda) < 0$  zaburzenie będzie wygaszane.

Wartości własne macierzy Jacobiego można wyznaczyć z równania charakterystycznego

$$\det(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{I}) = 0 \quad (28)$$

gdzie  $\mathbf{I}$  to macierz jednostkowa. Równanie (28) można wtedy zapisać w równoważnej postaci

$$\det \begin{pmatrix} a - \lambda & b \\ c & d - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (29)$$

Rozwijając ten wyznacznik otrzymujemy równanie charakterystyczne macierzy  $\mathbf{A}$

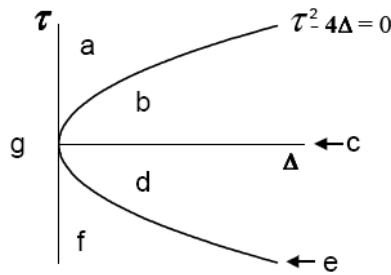
$$\lambda^2 - \tau\lambda + \Delta = 0 \quad (30)$$

gdzie  $\tau$  to ślad macierzy Jacobiego  $\tau(\mathbf{A}) = a + d$ ,  $\Delta$  to wyznacznik tej macierzy ( $\Delta = \det(\mathbf{A}) = ad - bc$ ). Pierwiastki równania charakterystycznego wynoszą więc:

$$\lambda_1 = \frac{\tau + \sqrt{\tau^2 - 4\Delta}}{2} \quad (31)$$

$$\lambda_2 = \frac{\tau - \sqrt{\tau^2 - 4\Delta}}{2} \quad (32)$$

Jak widać, w zależności od wartości  $\tau$  i  $\Delta$ , pierwiastki  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  mogą przyjmować wartości rzeczywiste bądź zespolone. Z zależności  $\exp(it) = \cos(t) + i\sin(t)$ , gdzie  $i = \sqrt{-1}$  wynika, że dla zespolonego  $\lambda$  uzyskujemy rozwiązanie oscylacyjne. Pełny diagram możliwych typów trajektorii fazowych w zależności od  $\tau$  i  $\Delta$  przedstawia Rys. 15.

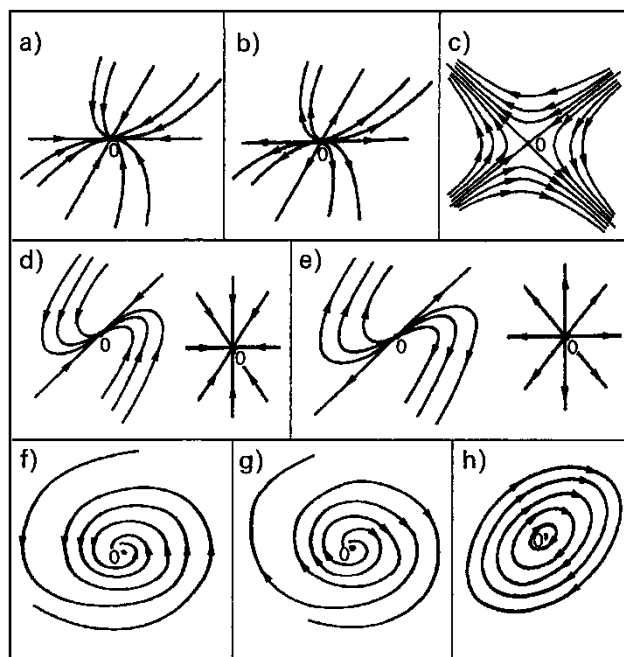


Rys. 15 Diagram ukazujący możliwe typy rozwiązań (trajektorii fazowych) układu opisanego przez dwa autonomiczne równania różniczkowe (14), (15) w zależności od wyznacznika i śladu macierzy Jacobiego (25) (a) – niestabilne węzły, (b) niestabilne ogniska, (c) centra, (d) stabilne ogniska, (e) węzły zwyrodniałe i gwiazdziste (odpowiednio stabilne lub niestabilne), (f) stabilne węzły, (g) siodła [12]

Kształt trajektorii fazowych wymienionych typów przedstawia Rys. 16.

Odpowiadającą tym portretom fazowym diagnozę stabilności punktu stałego (stanu stacjonarnego) można przeprowadzić analizując wartości wyznacznika  $\Delta$  i śladu  $\tau$  macierzy.

1. Dla  $\Delta > 0$ ,  $\tau^2 > 4\Delta$  i  $\tau < 0$ : obie wartości własne  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  są rzeczywiste i mają ujemny znak. Punkt stały  $(x_0, y_0)$  jest stabilnym węzłem (a) lub d) na Rys. 16), czyli w układzie istnieje tego typu stabilny stan stacjonarny.



Rys. 16 Zestawienie portretów fazowych dla układu opisanego przez dwa autonomiczne równania różniczkowe. (a) stabilny węzeł, (b) niestabilny węzeł, (c) siodło, (d) stabilny zwyrodniały węzeł, (e) niestabilny zwyrodniały węzeł, (f) stabilne ognisko, (g) niestabilne ognisko, (h) centrum [18].

2. Dla  $\Delta > 0$ ,  $\tau^2 > 4\Delta$  i  $\tau > 0$ : obie wartości własne  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  są rzeczywiste i mają dodatni znak. Punkt stały  $(x_0, y_0)$  jest niestabilnym węzłem ( b) lub e) na Rys. 16). Niestabilny stan stacjonarny jest niemożliwy do zaobserwowania eksperymentalnie w realnym układzie, ponieważ fluktuacje wyprowadzają układ z tego stanu.

3. Dla  $\Delta > 0$  i  $\tau^2 < 4\Delta$  i  $\tau < 0$ : wartości własne  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  są sprzężonymi liczbami zespolonymi o ujemnej wartości części rzeczywistej. Punkt stały  $(x_0, y_0)$  jest stabilnym ogniskiem ( f) na Rys. 16). Obecność stabilnego ogniska odpowiada gasnącym oscylacjom stanu układu na drodze do stanu stacjonarnego.

4. Dla  $\Delta > 0$  i  $\tau^2 < 4\Delta$  i  $\tau > 0$ : wartości własne  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  są sprzężonymi liczbami zespolonymi o dodatniej wartości części rzeczywistej. Punkt stały  $(x_0, y_0)$  jest niestabilnym ogniskiem ( g) na Rys. 16).

5. Dla  $\Delta > 0$  i  $\tau^2 < 4\Delta$  i  $\tau = 0$ : wartości własne  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  są sprzężonymi liczbami urojonymi. Punkt stały  $(x_0, y_0)$  stanowi centrum ( h) na Rys. 16), co oznacza oscylacje o ustalonej amplitudzie.

6. Dla  $\Delta < 0$ : wartości własne  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  są rzeczywiste i mają przeciwne znaki. Punkt stały  $(x_0, y_0)$  jest siodłem (c na Rys. 16). Siodła są zawsze niestabilne i przez to niemożliwe do bezpośredniej eksperymentalnej obserwacji w rzeczywistych układach.

### 3.2. Opis układu dynamicznego za pomocą izoklin głównych oraz pola wektorowego

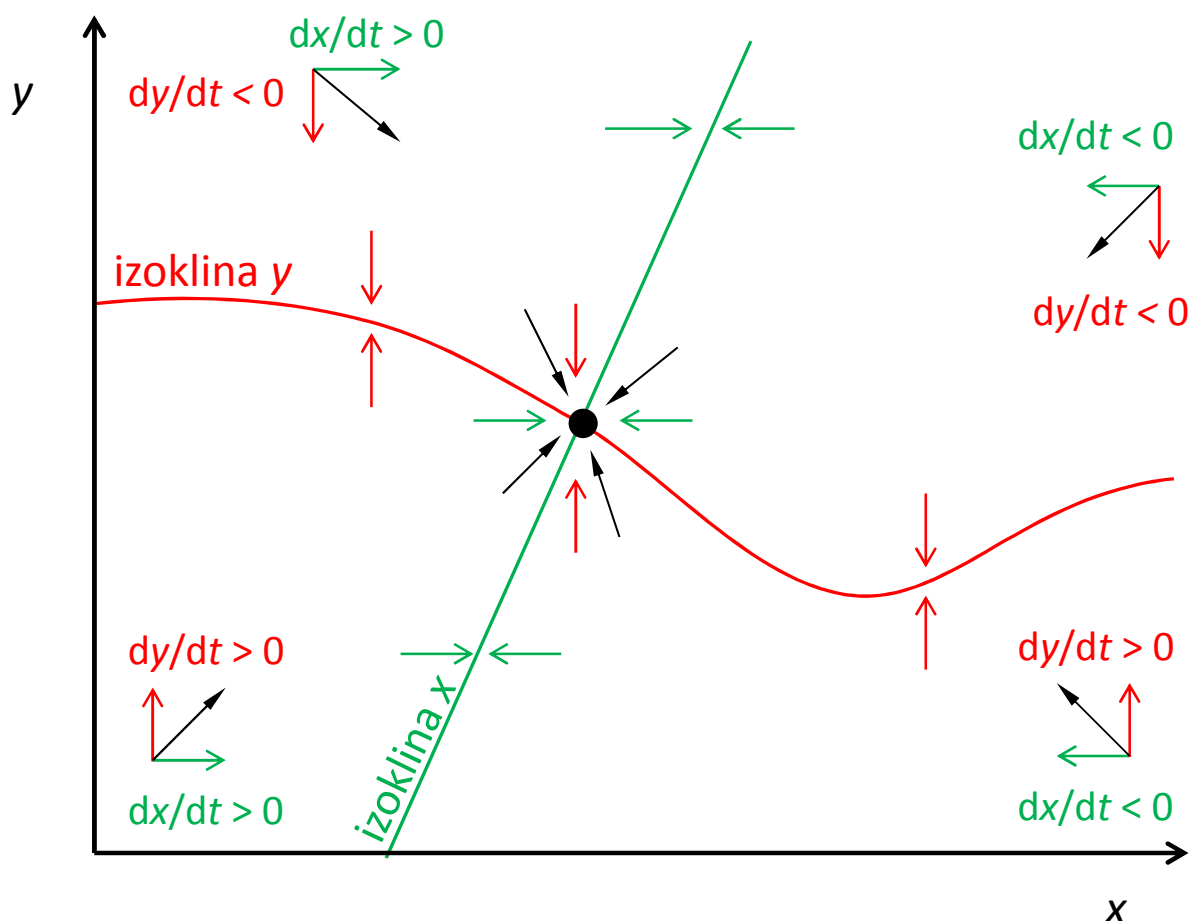
Dla układu dynamicznego opisanego układem równań różniczkowych (14) i (15) wygodnie jest zdefiniować izokliny główne (zwane też izoklinami zerowymi, ang. *nullclines*) [20]. Są to krzywe w przestrzeni fazowej łączące punkty, dla których, odpowiednio,  $\frac{dx}{dt} = 0$  lub  $\frac{dy}{dt} = 0$ . W układzie dwuwymiarowym izokliny główne dzielą przestrzeń fazową na sektory, z których każdy należy do jednego z 4 rodzajów, różniących się znakami pochodnych  $\frac{dx}{dt}$  i  $\frac{dy}{dt}$ . Przesuwając się w przestrzeni fazowej pomiędzy dwoma punktami, leżącymi po przeciwnej stronie izokliny głównej, osiągamy zmianę znaku odpowiedniej pochodnej. Możliwe są także takie układy równań, dla których znak pochodnej po obu stronach odpowiedniej izokliny jest taki sam – zero jest wtedy wartością lokalnego ekstremum pochodnej, jednak takie sytuacje są niemożliwe do osiągnięcia w układach eksperymentalnych.

Użyteczne może być uproszczone określenie charakteru izokliny jako przyciągającej lub odpychającej. Wybierzmy punkt  $(x_1, y_1)$  taki, w którym  $\frac{dx}{dt} = 0$  (czyli punkt  $(x_1, y_1)$  znajduje się na izoklinie zerowej zmiennej  $x$ ). Izoklinę można określić jako izoklinę przyciągającą w punkcie  $(x_1, y_1)$  jeśli dla stosunkowo małego  $\varepsilon > 0$ , spełniona jest zależność

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} > 0 & \text{dla } (x_1 - \varepsilon, y_1) \\ \frac{dx}{dt} < 0 & \text{dla } (x_1 + \varepsilon, y_1) \end{cases} \quad (33)$$

Sens powyższej zależności jest oczywisty – dla punktów leżących na lewo od izokliny zerowej zmiennej  $x$ , pochodna  $dx/dt$  jest dodatnia i układ dąży w prawo ku izoklinie, dla punktów na prawo od izokliny zerowej  $x$  znak  $dx/dt$  jest ujemny, a zatem układ dąży w lewo ku izoklinie. Określenie charakteru izokliny ułatwia to, że w tym celu wystarczy sprawdzić znak jedynie jednej pochodnej.

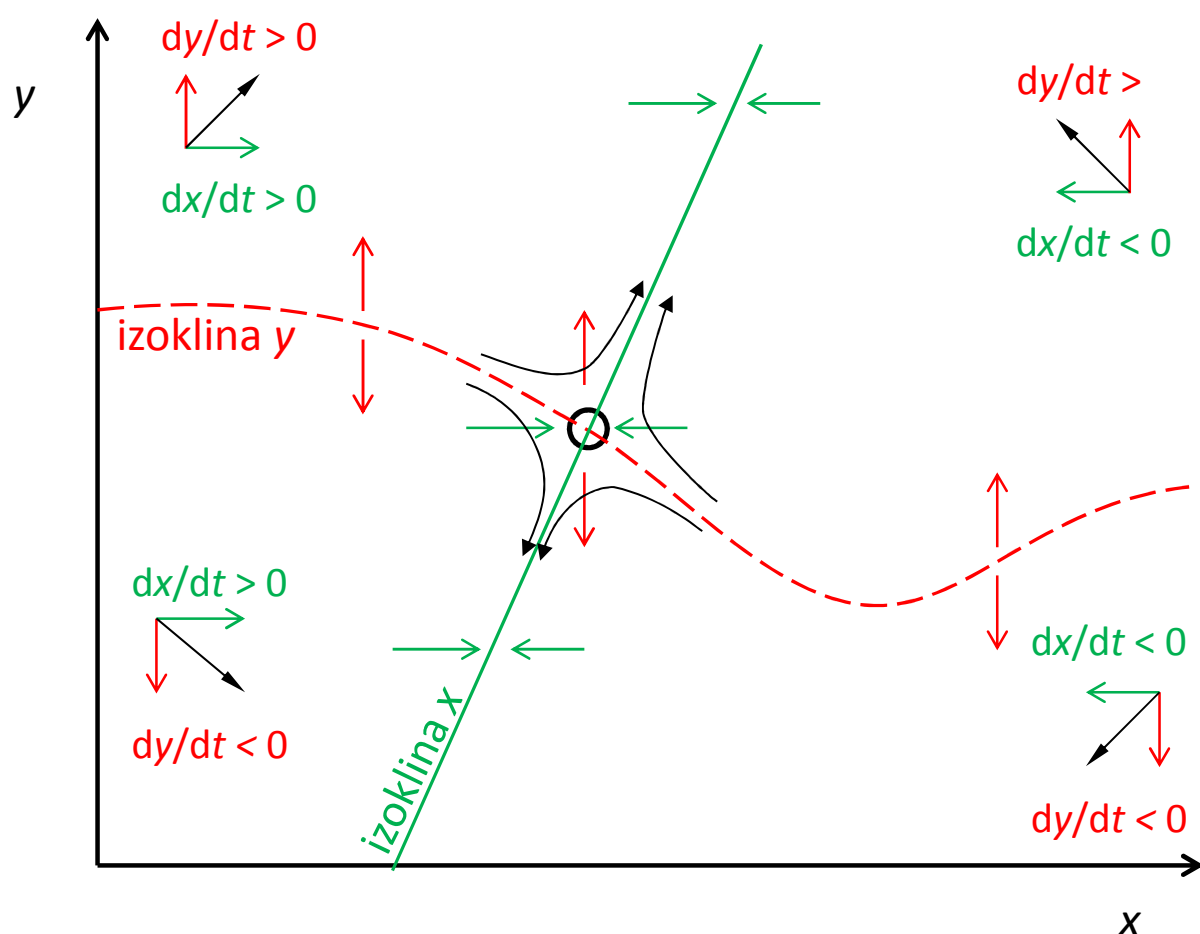
Przecięcie izoklin głównych jest, z definicji, stanem stacjonarnym układu – ponieważ obie pochodne w takim punkcie są równe zero. Jeśli w punkcie przecięcia obie izokliny mają charakter izokliny przyciągającej, stan stacjonarny jest stabilnym węzłem bądź stabilnym ogniskiem. Schematyczny portret fazowy takiego układu pokazuje Rys. 17.



Rys. 17 Schematyczny portret fazowy ukazujący izokliny główne, do których układ jest przyciągany i stabilny stan stacjonarny (w tym przypadku stabilny węzeł) w miejscu ich przecięcia. Oznaczenia: — izoklina główna zmiennej  $x$ , kierunki strzałek  $\leftarrow \rightarrow$  wskazują znak pochodnej  $dx/dt$ , — izoklina główna zmiennej  $y$ , kierunki strzałek  $\uparrow \downarrow$  wskazują znak pochodnej  $dy/dt$ , odpowiednio dodatni lub ujemny. Czarne strzałki pokazują kierunek zmian stanu układu. Długość strzałek nie jest proporcjonalna do wartości pochodnej.

Jeśli zależność (33) nie jest spełniona, izoklina główna zyskuje charakter izokliny odpychającej i stany stacjonarne leżące na przecięciu takiej izokliny głównej z inną (niezależnie od charakteru drugiej izokliny głównej) będą niestabilne. Przykład przecięcia

odpychającej izokliny głównej z przyciągającą izokliną główną (prowadzącego do powstania punktu siodłowego) przedstawia Rys. 18.



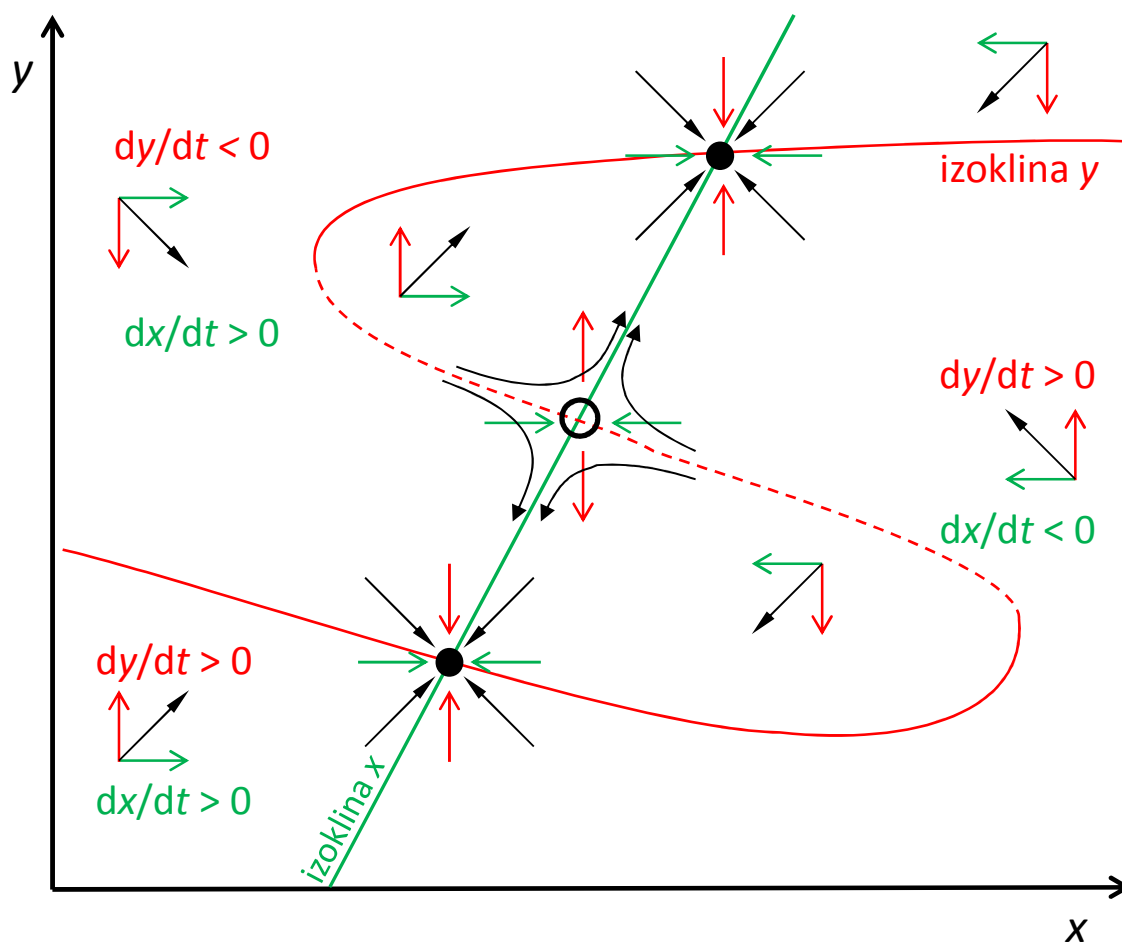
Rys. 18 Schematyczny portret fazowy ukazujący punkt siodłowy powstający w wyniku przecięcia przyciągającej izokliny głównej  $x$  i odpychającej izokliny głównej  $y$ . Oznaczenia: — przyciągająca izoklina główna zmiennej  $x$ , kierunki strzałek  $\leftarrow \rightarrow$  wskazują znak pochodnej  $dx/dt$ , - - - odpychająca izoklina główna zmiennej  $y$ ,  $\uparrow \downarrow$  wskazują znak pochodnej  $dy/dt$ . Czarne strzałki pokazują kierunek zmian stanu układu. Długość strzałek nie jest proporcjonalna do wartości pochodnej.

Charakter izokliny głównej (czy układ jest przyciągany czy odpychany od izokliny głównej) może ulegać zmianie wraz z jej przebiegiem. Ponieważ znak pochodnej nie zmienia się bez przecięcia izokliny głównej, jeśli dla ustalonej wartości  $x$  istnieje więcej niż jedno rozwiązanie dla warunku  $dy/dt=0$  (jeśli dla pewnego  $a$ , izoklina główna  $y$  przecina prostą  $x=a$  więcej niż raz), dwa sąsiadujące ze sobą przecięcia nie mogą być równocześnie przyciągające (układ znajdujący się na prostej  $x=a$  pomiędzy dwoma przecięciami izokliny głównej  $x$  z tą prostą może być przyciągany albo w górę albo w dół, ale nie w obu kierunkach równocześnie).



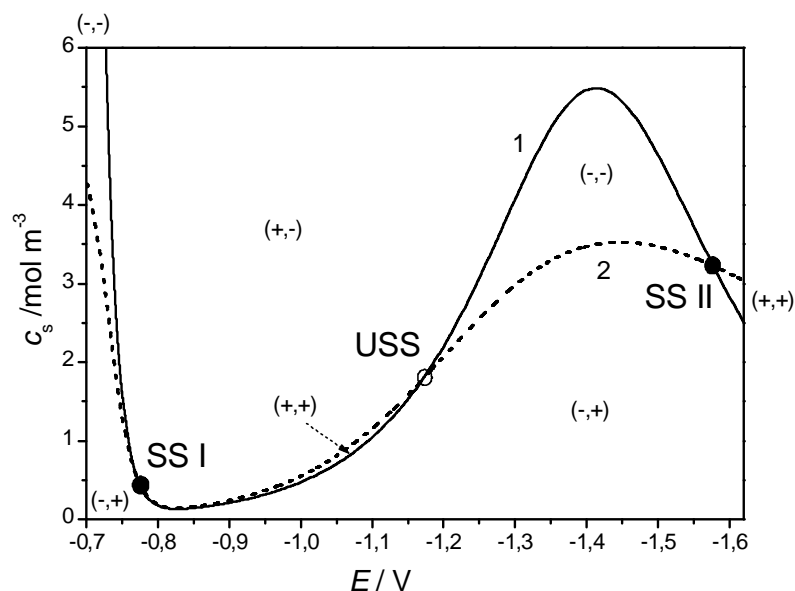
Najprostszym przykładem takiej sytuacji jest izoklina główna  $y$  o kształcie litery S lub Z (albo izoklina główna  $x$  o kształcie litery N lub odwróconego N) – albo środkowa gałąź ma charakter odpychający, albo skrajne gałęzie będą miały taki charakter.

Jeśli izokliny przecinają się w więcej niż jednym miejscu, może to prowadzić do bistabilności jak na Rys. 19.



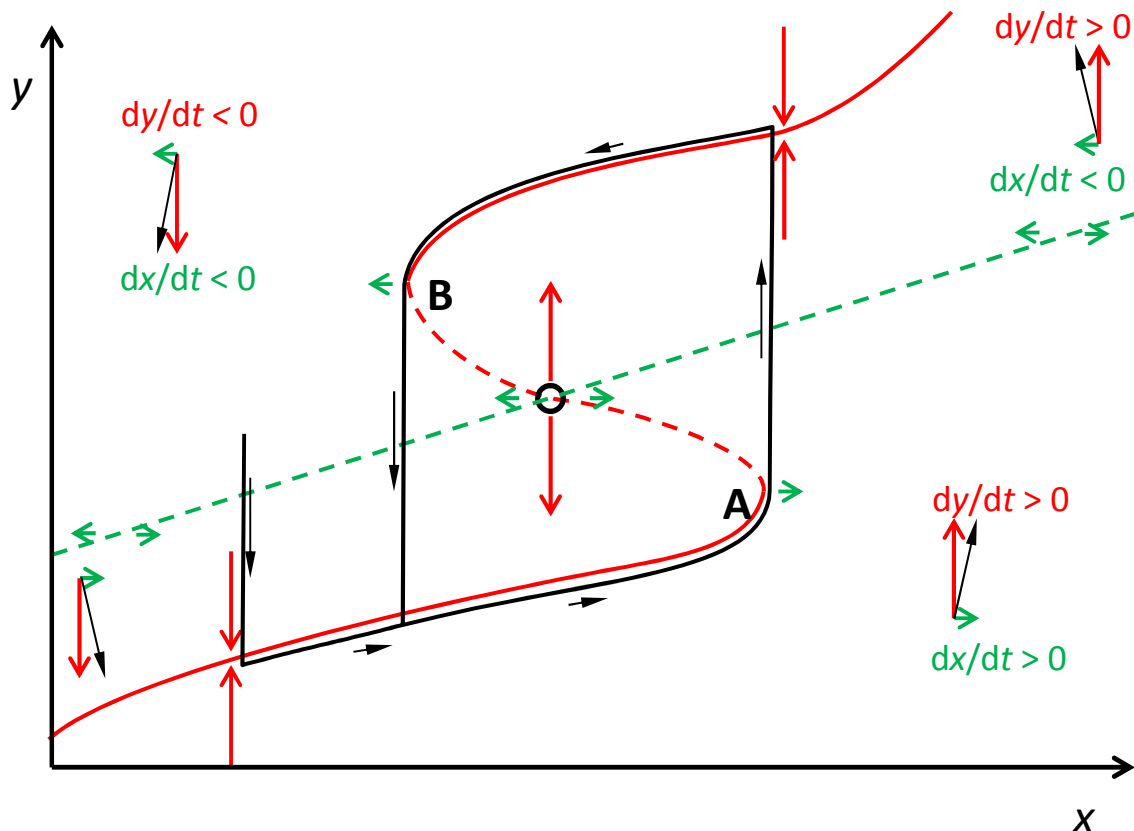
Rys. 19 Schematyczny portret fazowy układu bistabilnego, w którym izoklina główna  $y$  ma kształt litery S i jej środkowa część ma charakter odpychający, pozostałe części mają charakter przyciągający. W miejscach przecięcia izoklin głównych powstają dwa stabilne stany stacjonarne (gdzie izoklina główna  $x$  przecina się z przyciągającą częścią izokliny głównej  $y$ ) i jeden niestabilny stan stacjonarny - siodło (w miejscu gdzie izoklina główna  $x$  przecina się z przyciągającą częścią izokliny głównej  $y$ ). Oznaczenia: — przyciągająca izoklina główna zmiennej  $x$ ,  $\longleftrightarrow$  wskazują znak pochodnej  $dx/dt$ , — przyciągająca część izokliny głównej zmiennej  $y$ , --- odpychająca część izokliny głównej zmiennej  $y$ ,  $\uparrow\downarrow$  wskazują znak pochodnej  $dy/dt$ . Pełne kółko symbolizują stabilny stan stacjonarny, otwarte kółko symbolizuje niestabilny stan stacjonarny (siodło). Czarne strzałki pokazują kierunek zmian stanu układu. Długość strzałek nie jest proporcjonalna do wartości pochodnej.

Przykładem rzeczywistego procesu, w którym przejawia się pokazany na Rys. 19 schemat zachowania bistabilnego, jest elektroredukcja rodankowych kompleksów niklu(II) na strumieniowej elektrodzie rtęciowej (Rys. 20).



Rys. 20 Reprezentacja zachowania bistabilnego za pomocą izoklin głównych dla reakcji elektroredukcji rodankowych kompleksów niklu(II) na strumieniowej elektrodzie rtęciowej. SS I, SS II – stabilne stany stacjonarne, USS – niestabilny (unstable) stan stacjonarny [8]. Oznaczenia (+,+), (+,-), (-,+), (-,-) oznaczają pary znaków pochodnych  $(\frac{dE}{dt}, \frac{dc_s}{dt})$ . E – potencjał elektrody rtęciowej,  $c_s$  – stężenie kompleksu Ni(II) na powierzchni elektrody.

W układach elektrochemicznych (a także chemicznych) opisanych dwiema zmiennymi dynamicznymi, często spełniony jest warunek  $(|\frac{dy}{dt}| \gg |\frac{dx}{dt}|)$  – czyli jedna zmienna dynamiczna jest znacznie szybsza od drugiej. Układ, w którym spełniony jest taki warunek, startując z dowolnego punktu w przestrzeni fazowej bardzo szybko powędruje w stronę izokliny zerowej zmiennej y. Ruch układu w stronę izokliny zerowej x jest znacznie wolniejszy i staje się zauważalny dopiero w pobliżu izokliny zerowej zmiennej y. W efekcie trajektoria układu będzie naśladować przebieg izokliny głównej y (często na tyle dokładnie, że trajektoria układu nie jest odróżnialna od przebiegu izokliny głównej zmiennej y). W takim układzie mogą występować oscylacje o relaksacyjnym kształcie, co ilustruje Rys. 21



Rys. 21 Schematyczny rysunek izoklin głównych układu, w którym istnieją relaksacyjne oscylacje. ---- odpychająca izoklina główna zmiennej  $x$ , kierunki strzałek  $\longleftrightarrow$  wskazują znaki pochodnej  $dx/dt$ , — przyciągająca część izokliny głównej zmiennej  $y$ , --- odpychająca część izokliny głównej zmiennej  $y$ , kierunki strzałek  $\updownarrow$  wskazują znaki pochodnej  $dy/dt$ . Otwarte kółko symbolizuje niestabilny stan stacjonarny. — trajektoria fazowa, po której porusza się układ,  $\rightarrow$  kierunek, w którym zmierza układ. A, B – punkty, w których izoklina główna  $y$  zawraca, tworząc kształt litery S i zmienia charakter, a trajektoria fazowa układu przeskakuje między gałęziami izokliny głównej  $y$ .

Trajektoria fazowa tego układu, niezależnie od punktu, w którym wystartujemy, szybko zbliża się do przyciągającej gałęzi izokliny głównej zmiennej  $y$ . Następnie stan układu porusza się powoli w stronę rosnących wartości  $x$ , aż do momentu, w którym izoklina główna zmiennej  $y$  zmienia charakter (punkt A na Rys. 21). Dodatni znak  $dx/dt$  powoduje, że trajektoria fazowa układu, do tej pory naśladowująca przebieg izokliny głównej  $y$  niemal idealnie, odrywa się od izokliny głównej zmiennej  $y$  i szybko biegnie do drugiej gałęzi izokliny zerowej zmiennej  $y$ , przecinając po drodze izoklinę główną zmiennej  $x$ . Po dotarciu w pobliże nowej, przyciągającej gałęzi izokliny głównej  $y$  układ powoli zmierza aż do analogicznego punktu zmiany charakteru izokliny zerowej zmiennej  $y$  (B na Rys. 21) z przyciągającego na

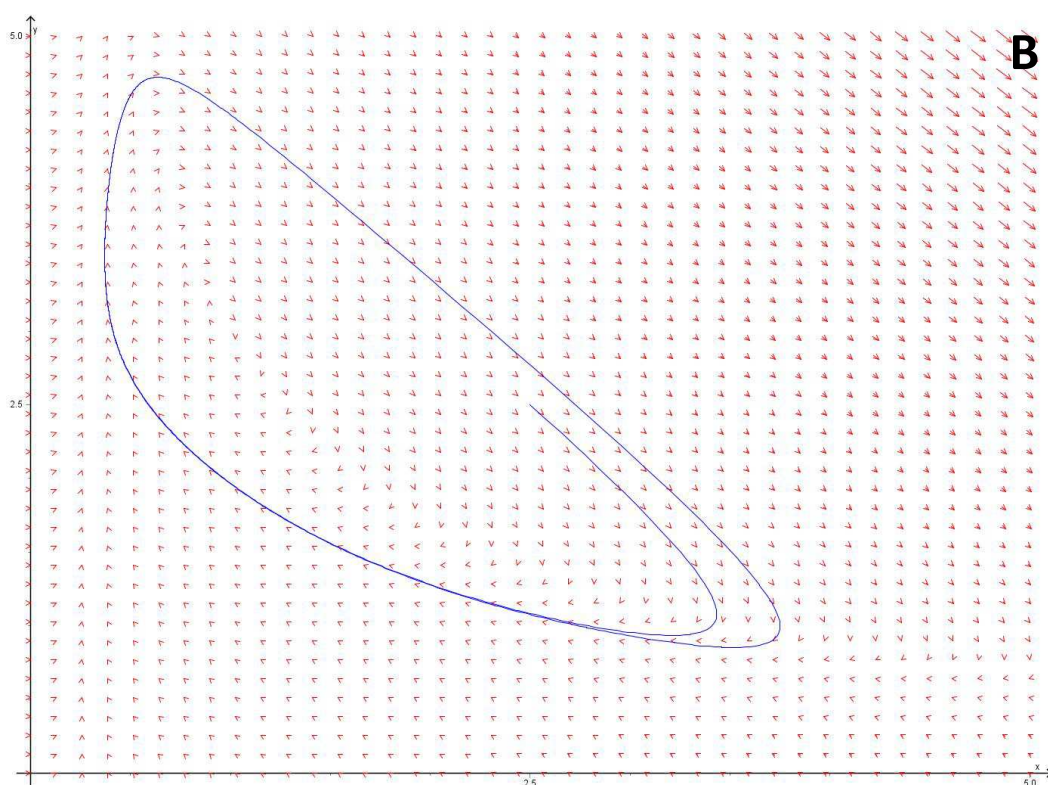
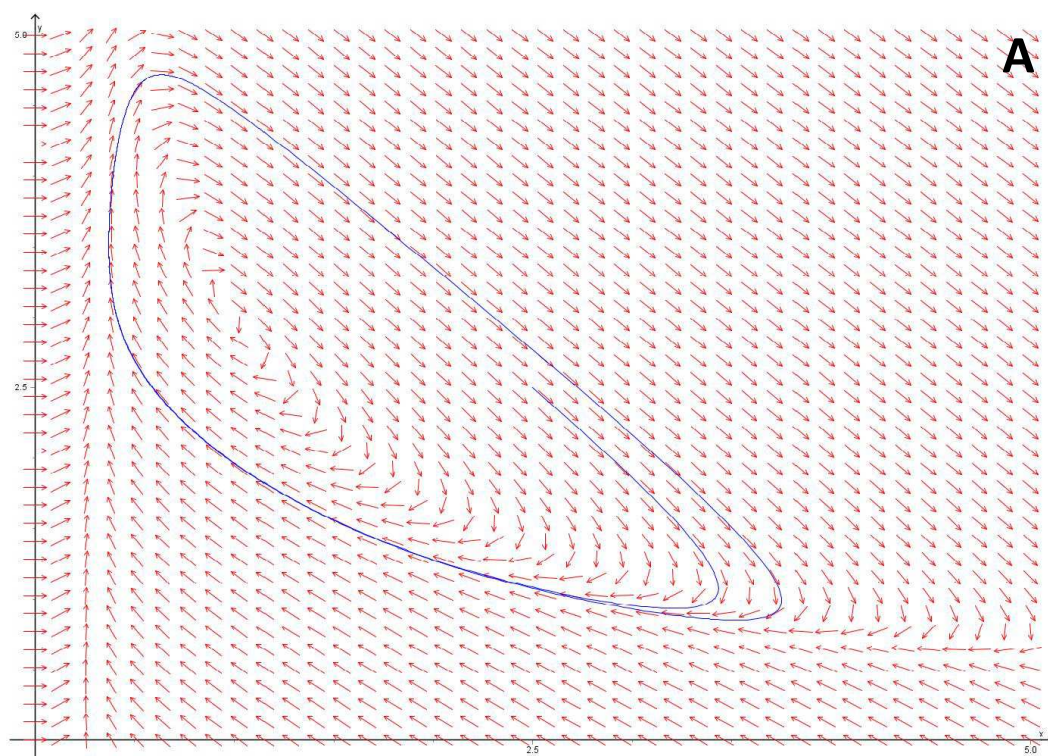
odpychający, gdzie przeskakuje z powrotem na pierwotną gałąź. Brak stabilnych stanów stacjonarnych prowadzi do oscylacji, a różnica w szybkości, z jaką układ zmierza do poszczególnych izoklin głównych, decyduje o relaksacyjnym charakterze oscylacji.

W układach, w których obie zmienne dynamiczne charakteryzują się podobną stałą czasową trajektoria fazowa układu nie naśladuje swoim kształtem izokliny głównej. Z pomocą w takim przypadku przychodzi pełne pole wektorowe, czyli zestawienie wektorów  $\langle \frac{dx}{dt}; \frac{dy}{dt} \rangle$ . Jest to graficzna reprezentacja kierunku, w którym zmierza trajektoria fazowa układu w każdym punkcie przestrzeni fazowej. Długość wektorów może być proporcjonalna do wartości pochodnej (szybkości zmian stanu układu) lub wszystkie strzałki mogą być tej samej długości. Przykład pola wektorowego dla modelu „Brukselator” pokazany jest na Rys. 22.

Do głównych zalet omówionych wyżej graficznych metod analizy stabilności układu, czyli analizy przebiegu izoklin głównych oraz pola wektorowego w przestrzeni fazowej układu należą:

- uzyskanie informacji o zachowaniu układu w całej przestrzeni fazowej.
- stosunkowo prosta diagnoza stabilności stanów stacjonarnych.
- bardzo niska złożoność obliczeniowa, wynikająca w przypadku izoklin głównych z uproszczenia równań różniczkowych zwyczajnych do równań algebraicznych, dla pola wektorowego natomiast, dzięki znacznie mniejszej ilości punktów, dla których należy dokonać obliczeń
- możliwość wykrycia bifurkacji globalnych.

Przedostatni punkt może wymagać wyjaśnienia. Obliczenie miejsc zerowych pochodnej bądź wartości pochodnej w wybranych punktach może zostać wykonane równolegle (na komputerach wielordzeniowych) oraz z dowolną gęstością siatki. Jednakże gęstość siatki zapewniająca pełny obraz pola wektorowego wymaga wykonania obliczeń dla wielokrotnie mniejszej ilości punktów niż całkowanie numeryczne oryginalnych równań różniczkowych. Dla przykładu, ukazane na Rys. 22 pole wektorowe wymaga policzenia pochodnej dla 1600 punktów, podczas gdy numeryczne całkowanie prowadzące do uzyskania trajektorii fazowej może wymagać wielokrotnie większej ilości obliczeń dla każdej sekundy symulacji.



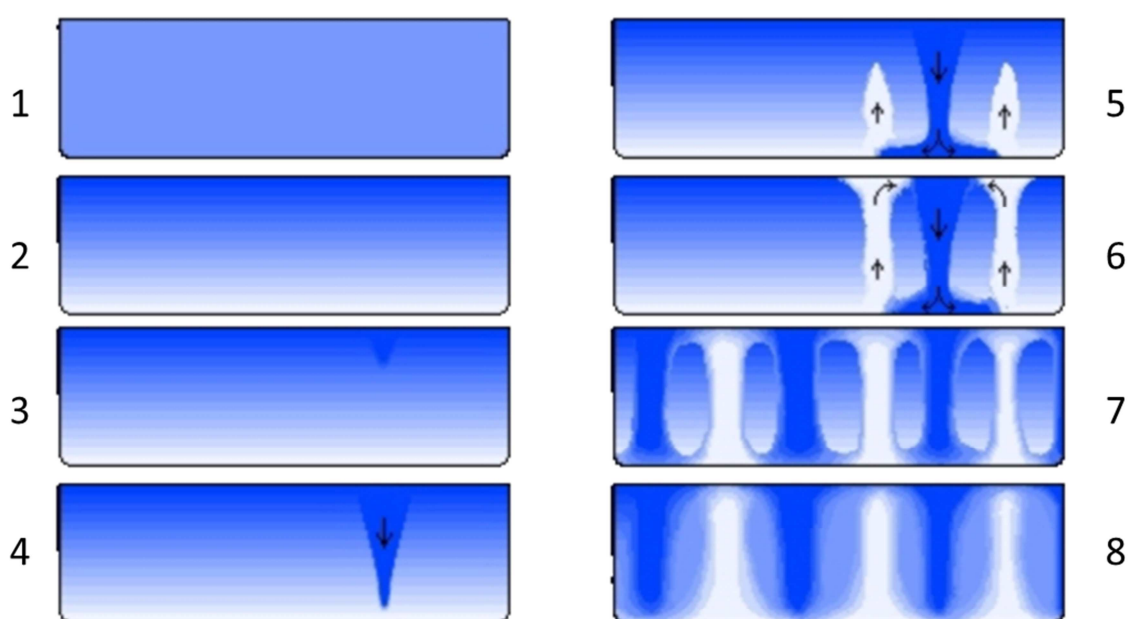
Rys. 22 Pole wektorowe dla Brukselatora z zaznaczoną trajektorią fazową układu. A – strzałki są równej długości i informują jedynie o kierunku, w którym zmierza układ, B – długość strzałek jest proporcjonalna wartości pochodnych.

#### 4. Wybrane przejawy dynamicznych niestabilności w układach fizycznych i chemicznych

##### 4.1. Samoorganizujące się struktury konwekcyjne w cieczach

##### 4.1.1. Klasyczne zjawisko Bénarda

Najbardziej znanym przejawem samoorganizacji w konwekcji cieczy jest zjawisko zaobserwowane po raz pierwszy przez H. Bénarda [21]. Powstaje ono wtedy, kiedy warstwa cieczy o swobodnej górnej powierzchni (w oryginalnym doświadczeniu z 1900 roku Bénard użył wielorybiego oleju) jest powoli ogrzewana od spodu. W konsekwencji wytwarza się nierównowagowa w polu grawitacyjnym sytuacja, w której zimna, a więc o większej gęstości, ciecz znajduje się na górze, a ciepła (czyli o mniejszej gęstości) ciecz znajduje się na dole warstwy (taka zależność sprawdza się dla większości cieczy, również dla wody w temperaturze wyższej niż 4 °C).



Rys. 23 Schemat ukazujący kolejne etapy pojawiania się konwekcji Bénarda: homogeniczna ciecz (1) zostaje wprowadzona w stan nierównowagowy w polu grawitacyjnym (2), w którym bardziej gęsta (ciemnoniebieska na rysunku) ciecz znajduje się powyżej cieczy o mniejszej gęstości (jasnoniebieskiej na rysunku). Kiedy w cieczy pojawia się fluktuacja polegająca na tym, że część cięższej cieczy powędruje na dół i znajdzie się w otoczeniu cieczy wyraźnie lżejszej (3), gęstsza ciecz natychmiast pogrąży się w otaczającej ją lżejszej (fluktuacja ulega wzmocnieniu) (4). Opadająca gęsta ciecz powoduje wypchnięcie lżejszej cieczy do góry (5), która po dotarciu do powierzchni (6) rozplywa się na boki. Tak zainicjowana lokalnie konwekcja rozprzestrzenia się w całej objętości roztworu (7) wytwarzając zespół naprzemiennie skrętnych rolek konwekcyjnych (8).



W takim układzie pojawia się konwekcja samoorganizująca się w rolki, która przyspiesza wymianę ciepła pomiędzy strefami cieczy o różnej temperaturze, co oznacza tworzenie struktury dyssypatywnej. Konwekcja ta obserwowana od góry, w warstwie o swobodnej górnej powierzchni, w odpowiednich warunkach przybiera postać sześciokątnych komórek konwekcyjnych przypominających plaster miodu. Zarys mechanizmu powstawania takich konwekcyjnych struktur przedstawia Rys. 23

Kluczowym elementem tego mechanizmu jest dodatnie sprzężenie zwrotne wzmacniające pojawiającą się w układzie fluktuację. Układ wytrącony z niestabilnego stanu stacjonarnego podąża w stronę stabilnego dynamicznego stanu stacjonarnego, którym w tym przypadku jest struktura konwekcyjna.

Warunek utraty stabilności przez układ hydronamiczny określił ilościowo Rayleigh wprowadzając bezwymiarowy parametr  $R$ , nazwany od jego nazwiska liczbą Rayleigha:

$$R = \frac{g\rho C_p \alpha \beta d^4}{k\nu} \quad (34)$$

gdzie  $g$  – przyspieszenie ziemskie,  $\rho$  - średnia gęstość cieczy,  $C_p$  – pojemność cieplna cieczy,  $\alpha$  - współczynnik rozszerzalności termicznej cieczy,  $\beta$  - gradient temperatury,  $d$  - grubość warstwy cieczy,  $k$  – współczynnik przewodnictwa cieplnego cieczy,  $\nu$  – współczynnik lepkości kinematycznej. Utrata stabilności następuje, gdy wartość parametru  $R$  przekracza 1707,762. Obecnie zjawisko konwekcji pojawiającej się w ogrzewanej cieczy nazywane jest konwekcją (lub niestabilnością) Bénarda-Rayleigha.

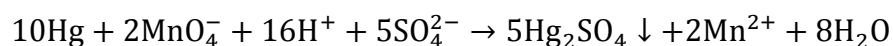
Inny sposób uzyskania nierównowagowego gradientu gęstości cieczy w polu grawitacyjnym, ale w warunkach izotermicznych, co prowadzi do wzbudzenia konwekcji analogicznej do niestabilności Bénarda-Rayleigha, ukazuje eksperyment opisany przez B. Baranowskiego i A. L. Kawczyńskiego [22]. W układzie elektrolitycznym między dwiema równoległymi i poziomo ułożonymi elektrodami miedzianymi znajduje się roztwór siarczanu(VI) miedzi. Odległość między elektrodami wynosi zaledwie kilka milimetrów (elektroliza cienkowarstwowa). Górna elektroda jest anodą, dolna katodą, co prowadzi do powstawania gradientu stężenia jonów  $\text{Cu}^{2+}$  takiego, że stężenie  $\text{CuSO}_4$  (a więc i gęstość) roztworu rośnie wraz z wysokością.

Oprócz klasycznego zjawiska Bénarda, struktury konwekcyjne mogą też zostać wywołane różnicami napięć międzyfazowych na granicy faz, które to różnice wynikają z powierzchniowych gradientów temperatury bądź stężenia rozpuszczonych substancji i często mogą współistnieć z gradientami gęstości roztworu. Niestabilność o takiej naturze nazywana jest konwekcją Bénarda-Marangoniego. W szczególności gradienty wyżej wymienionych wielkości mogą powstawać w wyniku zachodzących w układzie reakcji chemicznych i przez to doprowadzać do wywołania ruchów konwekcyjnych. Jeden z eksperymentalnych opisów takiego zjawiska dotyczył układu zawierającego wodny roztwór jodku potasu poddawany naświetlaniu [23], w wyniku czego w roztworze pojawiał się elementarny jod, w obecności skrobi widoczny jako niebieskie pasma samoorganizujące się w barwne strefy. Niestabilność Bénarda-Marangoniego można też obserwować podczas naświetlania roztworu zawierającego heksacyjanożelazian(III) potasu, chlorek żelaza(III) i kwas szczawiowy. Niefotochemicznie indukowaną niestabilność tego typu można też zaobserwować w układzie, w którym następuje absorpcja przez roztwór lotnego odczynnika, który bierze udział w reakcji wytwarzającej barwny produkt, np. w przypadku cienkiej warstwy roztworu NaOH, absorbującego pary HCl z otoczenia, z dodatkiem wskaźnika pH. Inną grupą zjawisk tego rodzaju są struktury wytwarzane w fazie membran, rozdzielających dwie, poziomo ułożone warstwy roztworów substancji, które znacząco różnią się szybkością dyfuzji.

#### **4.1.2. Zjawiska konwekcyjne związane z gradientami napięcia powierzchniowego rtęci**

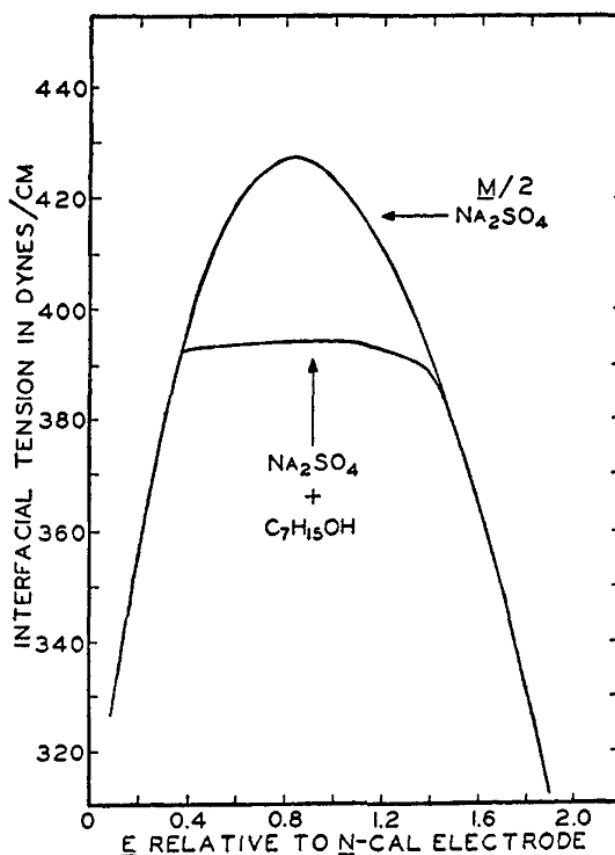
Rtęć jako ciekły metal charakteryzuje się stosunkowo wysoką wartością napięcia powierzchniowego, przez co łatwo można wywołać także wysokie gradienty napięcia powierzchniowego, będące źródłem różnych zjawisk hydrodynamicznych.

Najsłynniejszym heterogenicznym oscylatorem elektrochemicznym, którego działanie oparte jest na tego typu procesach, jest bardzo efektowne „pulsujące serce rtęciowe” [24]. W doświadczeniu tym kropla rtęci umieszczona jest w kwaśnym roztworze manganianu(VII) potasu. W wyniku reakcji utleniania rtęci w tym środowisku, na jej powierzchni pojawia się, widoczna jako zmatowienie, cienka błonka osadu siarczanu(VI) rtęci(I)





Błonka ta obniża napięcie powierzchniowe rtęci. Dodatkowo powierzchnia rtęci staje się naładowana dodatnio przez adsorbujące się jony  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Zgodnie z krzywą elektrokapilarną rtęci, najwyższe napięcie powierzchniowe rtęć ma dla potencjału zerowego ładunku, a zatem naładowanie powierzchni rtęci dodatkowo obniża jej napięcie powierzchniowe.



Rys. 24 Krzywa elektrokapilarna (zależność napięcia powierzchniowego od potencjału elektrody) rtęci w roztworze siarczanu(VI) sodu w obecności środka powierzchniowo czynnego i bez niego. Przedrukowane za zgodą z [25] © 1947 American Chemical Society

Dla mniejszego napięcia powierzchniowego kropla przybiera bardziej spłaszczony kształt. Jeśli wtedy dojdzie do bocznego kontaktu kropli rtęci z żelaznym drutem, powstaje ogniwo galwaniczne o zwartych elektrodach  $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ . Standardowy potencjał redoks układu  $\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}$  jest znacznie niższy niż układu  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , dlatego w układzie zachodzi szybka redukcja  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  do metalicznej rtęci. Napięcie powierzchniowe rtęci, uwolnionej od błonki  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  i zaadsorbowanych jonów  $\text{Hg}_2^{2+}$  wraca do pierwotnej, wysokiej wartości i kropla przybiera bardziej kulisty kształt, co prowadzi do zerwania kontaktu kropli rtęci z żelaznym

drutem. Sytuacja taka powtarza się regularnie, prowadząc do efektywnych pulsacji kropli rtęci.

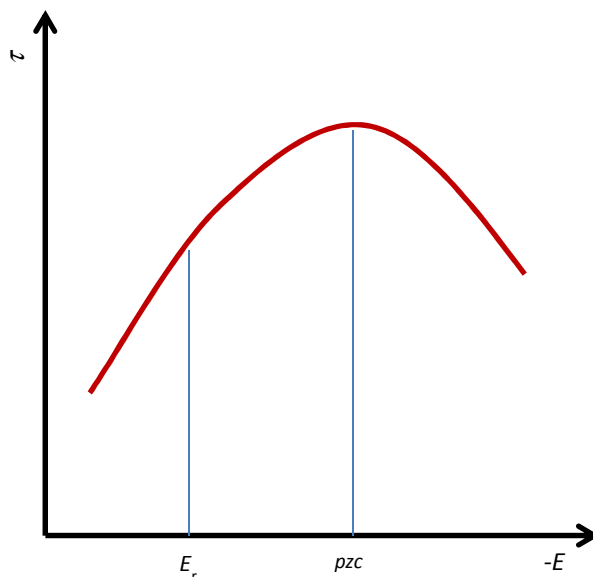
Uważa się, że ruchy konwekcyjne w kropli rtęci (w postaci wiszącej lub kapiącej elektrody rtęciowej), wywołane gradientami jej napięcia powierzchniowego, są odpowiedzialne za maksima polarograficzne pierwszego rodzaju, przejawiające się jako wysoki, znacznie przekraczający wartość prądu dyfuzyjnego pik prądu na wznoszącej części fali polarograficznej. Maksimum polarograficzne I rodzaju charakteryzuje się następującymi cechami [26]:

- Prąd tego piksu wzrasta aż do osiągnięcia przez przykładany potencjał pewnej wartości, która często jest zgodna z wartością potencjału zerowego ładunku. Po przekroczeniu tego potencjału prąd gwałtownie spada do wartości kontrolowanej szybkością dyfuzji.
- Podczas formowania się maksimum powierzchnia ciekłego metalu wykazuje gwałtowne ruchy.
- Maksimum jest niższe, gdy przewodnictwo elektryczne roztworu jest większe (w wyniku zastosowania większego stężenia elektrolitu podstawowego) lub gdy zmniejszone jest stężenie depolaryzatora, tzn. substancji ulegającej reakcji elektrodowej.
- Maksima są częściej obserwowane, gdy na elektrodzie rtęciowej zachodzi proces katodowy.
- Maksima praktycznie nie występują, gdy potencjał półfali badanego układu jest bliski potencjałowi zerowego ładunku.

Najpopularniejsza teoria usiłująca wyjaśnić mechanizm tworzenia maksimów polarograficznych przypisuje ogólnie wzrost prądu wzmożonemu transportowi, będącemu wynikiem konwekcji uruchamianej różnicami napięcia powierzchniowego na granicy faz elektroda rtęciowa | roztwór. Różnice napięcia powierzchniowego mają z kolei być wywołane gradientami potencjału elektrycznego powierzchni rtęci w różnych strefach kropli, co z kolei powodowane jest przyczynami geometrycznymi. Dolna powierzchnia kropli jest w większym stopniu polaryzowana niż bardziej osłonięta przez szklaną kapilarę część górna. Różnice napięć powierzchniowych przekładają się na ruch powierzchni rtęci, który wywołuje powstawanie wirów w roztworze i zwiększony konwekcyjny transport substancji elektroaktywnej do elektrody.

W celu tłumienia maksimów dodaje się do badanego roztworu substancję powierzchniowo czynną w małym stężeniu. Najpopularniejszą (ze względu na skuteczność i dostępność) jest żelatyna, ale stosowane mogą być również: pepton, białko, klej, metyloceluloza, skrobia, naftole, tymol, czerwień metylowa, fuksyna, nigrozyna i inne. Nadmierne stężenie żelatyny zwiększa jednak lepkość roztworu, co może prowadzić do obniżenia prądów dyfuzyjnych, jednak już dla stężenia około 0,01% tłumia ona większość maksimów bez zauważalnego wpływu na wielkość prądów dyfuzyjnych.

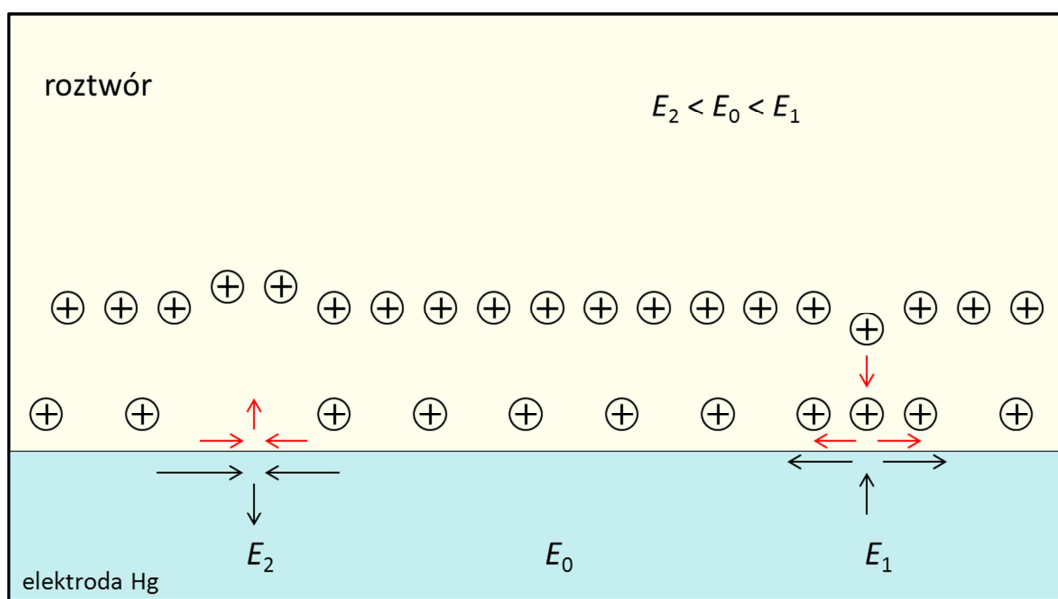
Powyższy, tradycyjny obraz powstawania maksimów polarograficznych został później uściślony rozważaniami odwołującymi się do pojęć i metod dynamiki nieliniowej. Aogaki i in. [27, 28] opisali teoretyczne podstawy pojawiania się struktur konwekcyjnych podczas elektroredukcji jonów rtęci na katodzie rtęciowej. Ich zdaniem kluczową rolę w powstawaniu struktur konwekcyjnych odgrywają dodatnie sprzężenia zwrotne prowadzące do wzmocnienia lokalnych fluktuacji stężenia tych jonów na powierzchni. Małym, lokalnym fluktuacjom stężenia redukowanych jonów w roztworze przy powierzchni elektrody towarzyszą odpowiednie różnice w szybkości reakcji redukcji, wywołując lokalne różnice potencjału powierzchni rtęci, a zatem napięcia powierzchniowego. Zależność napięcia powierzchniowego rtęci od potencjału opisuje krzywa elektrokapilarna.



Rys. 25 Schematyczny kształt krzywej elektrokapilarnej opisującej zależność napięcia powierzchniowego rtęci  $\tau$  od potencjału. Oznaczenia: pzc – potencjał zerowego ładunku, dla którego napięcie powierzchniowe jest najwyższe,  $E_r$  – potencjał, przy którym rozpoczyna się proces redukcji  $Hg(II)$  (bardziej dodatni od potencjału zerowego ładunku).

Schematyczny rysunek krzywej kapilarnej z zaznaczonym potencjałem  $E_r$ , od którego rozpoczyna się redukcja jonów  $Hg^{2+}$  przedstawia Rys. 25.

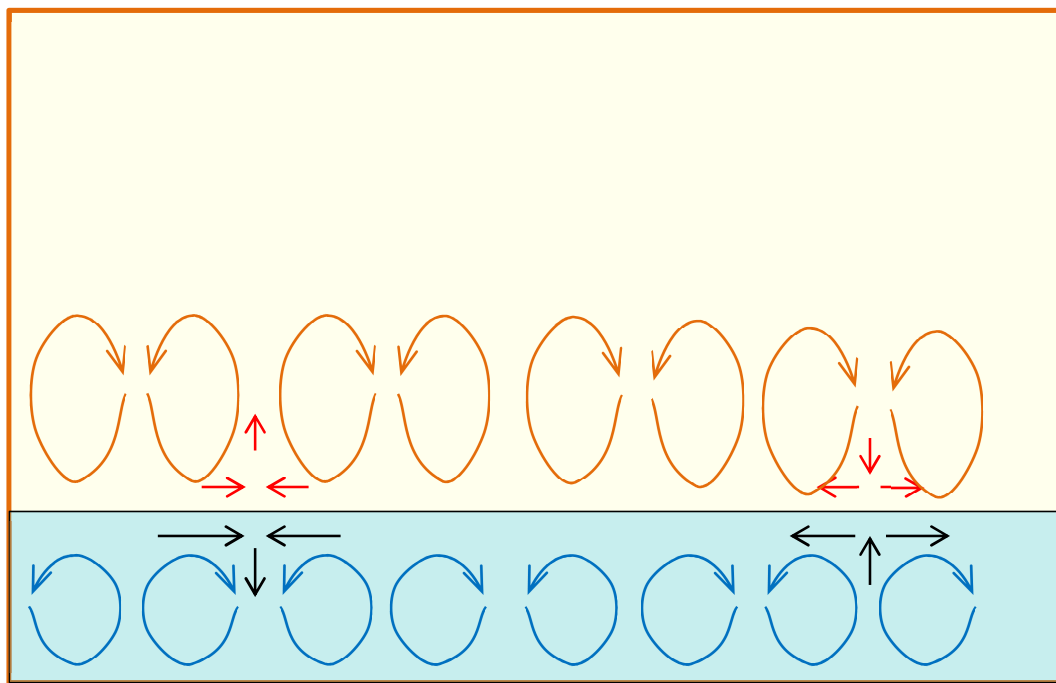
W trakcie elektoredukcji jonów rtęci, w miejscach gdzie lokalny strumień tych jonów, a zatem i prąd ich redukcji jest większy, potencjał elektryczny powierzchni elektrody jest bardziej dodatni niż w innych miejscach, o niższym prądzie. W powiązaniu z przebiegiem krzywej elektrokapilarnej na Rys. 25, dla dodatnich ładunków powierzchni elektrody oznacza to, że miejsca o wyższym potencjale wykazują mniejsze napięcie powierzchniowe i tym samym powierzchnia rtęci jest od tego miejsca odciągana w kierunku stref o wyższym napięciu powierzchniowym. Ruch powierzchni rtęci pociąga za sobą przyległy obszar roztworu, co oznacza, że do miejsc o większej gęstości prądu redukcji dopływa jeszcze więcej jonów rtęci z głębi roztworu i tym samym różnica napięć powierzchniowych jeszcze bardziej się powiększa. W ten sposób realizuje się dodatnie sprzężenie zwrotne.



Rys. 26 Schematyczna reprezentacja lokalnych fluktuacji stężenia dodatnich jonów rtęci w roztworze ulegających redukcji na elektrodzie rtęciowej przy potencjale bardziej dodatnim od potencjału zerowego ładunku i wywołanych przez zmiany napięcia powierzchniowego ruchów powierzchni rtęci (czarne strzałki) oraz towarzyszącemu mu ruchowi roztworu (czerwone strzałki). Dla uproszczenia nie zostały pokazane aniony soli rtęci(II) i jony elektrolitu podstawowego.

Analogicznie w miejscach, gdzie lokalny prąd redukcji jonów rtęci jest mniejszy, ruch roztworu wywołany kurczeniem się powierzchni rtęci prowadzi do wypychania roztworu z

warstwy przyelektrodowej w głąb naczynia, co prowadzi do dalszego zmniejszenia lokalnego prądu redukcji rtęci. Mechanizm ten przedstawia Rys. 26. Ruch powierzchni rtęci i przylegającego do niej roztworu prowadzi do powstania zespołu rolek konwekcyjnych (Rys. 27).



Rys. 27 Zespół współdziałających rolek konwekcyjnych powstających w układzie z Rys. 26.

Dla tak skonstruowanego modelu Aogaki i in. [27, 28] wyprowadzili równania opisujące ewolucję układu  $\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$  w czasie, w odpowiedzi na lokalną fluktuację stężenia substancji elektroaktywnej bądź potencjału. Równania te zostały oparte na następujących założeniach:

- granica między ciekłą, metaliczną elektrodą a roztworem jest przybliżona płaszczyzną
- początkowo, gdy obie fazy pozostają jeszcze w bezruchu, transport jonów do granicy faz jest jednorodny w każdym punkcie tej płaszczyzny
- analiza powstającego konwekcyjnego ruchu obu faz uzyskiwana jest na podstawie analizy stabilności równań Naviera – Stokesa dla takich samych założeń ciągłości, jak w typowych obliczeniach hydrodynamicznych
- na podstawie równań dyfuzyjnych (praw Ficka) obliczana jest szybkość transportu substancji elektroaktywnych do elektrody, co wyznacza potencjał elektryczny powierzchni.

Potencjał ten traktuje się jako decydujący czynnik wpływający na wartość napięcia powierzchniowego.

Dla wyprowadzonych według tych założeń równań autorzy przeprowadzają liniową analizę stabilności układu. Uzyskane wyniki dowodzą, że podczas elektroredukcji dodatnich jonów na elektrodzie rtęciowej lokalne fluktuacje będą wzmacniane, jeśli potencjał elektrody dla którego zachodzi reakcja elektrodowa będzie bardziej dodatni niż potencjał zerowego ładunku (napięcie powierzchniowe rośnie, kiedy lokalny potencjał elektrody staje się bardziej ujemny) i wygaszane, kiedy potencjał elektrody jest poniżej potencjału zerowego ładunku (napięcie powierzchniowe maleje, kiedy lokalny potencjał elektrody staje się bardziej ujemny).

Zaproponowany mechanizm wyjaśnia ponadto, dlaczego maksima polarograficzne częściej występują dla wyższych stężeń substancji elektroaktywnej i mniejszego przewodnictwa roztworu (wtedy możliwe są wyższe gradienty stężenia jonów przy powierzchni), a także dlaczego maksimum zanika nagle po przekroczeniu potencjału zerowego ładunku (wtedy wzrost stężenia dodatnich jonów wywołuje wzrost napięcia powierzchniowego rtęci, co wywołuje ruch powierzchni rtęci i roztworu przeciwdziałający dalszemu wzrostowi stężenia).

Zgodnie z uzyskanymi wynikami, minimalny rozmiar komórek konwekcyjnych, które mogą powstać i być podtrzymywane na granicy faz rtęć/roztwór wynosi 0,1 mm, co oznacza, że geometria elektrody (przynajmniej dla takich rozmiarów, jakie stosuje się w polarografii i większych) umożliwia powstawanie zorganizowanej konwekcji.

Makino, Morioka i Aogaki podjęli próbę eksperymentalnego potwierdzenia tych rozważań [29].

Układ pomiarowy umieszczony został w cylindrycznym naczynku o średnicy 33,4 mm i wysokości 41,0 mm. Jako elektroda pracująca służyła warstwa rtęci pokrywającej dno naczynka, nad którą znajdował się roztwór zawierający  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Jako przeciwelektrody użyto platynowego dysku umieszczonego pod powierzchnią roztworu równolegle do powierzchni elektrody, a pokryty rtęcią drut platynowy umieszczony pomiędzy elektrodą pracującą a przeciwelektrodą służył za pseudoelektrodę odniesienia. W trakcie pomiarów rejestrowano równolegle zależność prąd – potencjał dla reakcji redukcji

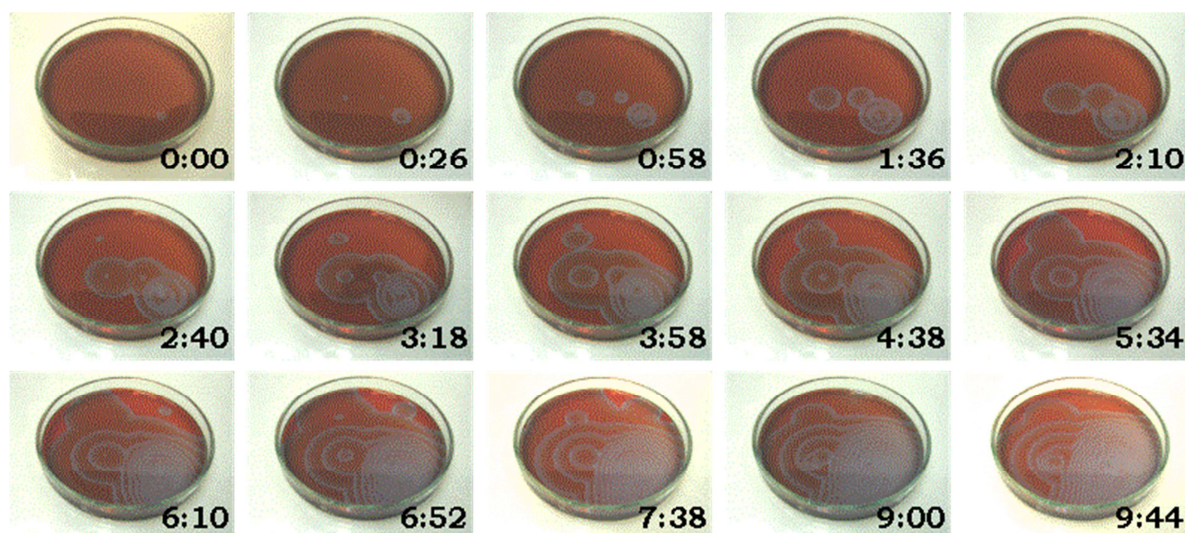
$\text{Hg}^{2+}$  do metalicznej rtęci w warunkach liniowej zmiany potencjału oraz ruchy konwekcyjne - za pomocą zdjęć fotograficznych powierzchni katody rtęciowej posypanej cienką warstwą węgla aktywnego. W nieobecności ruchów konwekcyjnych powierzchnia jest równomiernie pokryta warstwą węgla. Po przyłożeniu potencjału  $-0,35\text{ V}$  (względem używanej elektrody odniesienia) pojawiały się elipsoidalne obszary, w których odsłaniała się powierzchnia metalicznej rtęci. Równocześnie rejestrowano względnie wysokie natężenia prądu, dowodzące istotnego wkładu konwekcji do transportu jonów rtęci do powierzchni elektrody.

Uzyskane wyniki niewątpliwie wskazują na istnienie zorganizowanego ruchu konwekcyjnego, powstającego, zdaniem autorów w wyniku przewidzianego przez teorię wzmocnienia fluktuacji na granicy faz elektroda rtęciowa/roztwór elektrolitu. Elipsoidalne obszary odsłoniętej powierzchni rtęci obrazują powstające przejściowo komórki konwekcyjne. Struktury te odbiegają jednak od dobrze poznanych termicznych, heksagonalnych komórek konwekcyjnych (Bénarda), które tworzą stabilne i niemal regularne wypukłe wielokąty.

#### 4.2. Chemiczne reakcje oscylacyjne

Najintensywniej badanymi zjawiskami dynamicznej samoorganizacji w układach chemicznych są chemiczne reakcje oscylacyjne. Ich cechą charakterystyczną są niemonotoniczne (oscylacyjne) zmiany stężenia niektórych form przejściowych. Jeśli formy te różnią się barwą, w układzie obserwujemy periodyczne zmiany barwy roztworu. W układach niemieszanych sprzężenie kinetyki reakcji chemicznej z transportem dyfuzyjnym może prowadzić do efektownego zjawiska, jakim są fale chemiczne (czasowo-przestrzenne struktury dyssypatywne). Do najlepiej poznanych procesów tego typu należą:

1. **Reakcja Biełousowa – Żabotyńskiego** [30, 31], w której związki organiczne (np. kwas malonowy, cytrynowy, jabłkowy lub maleinowy) są utleniane w środowisku kwaśnym za pomocą jonów  $\text{BrO}_3^-$  w obecności katalizującej pary redoks (np.  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ ). Reakcja Biełousowa-Żabotyńskiego jest też, w niemieszanym cienkowarstwowym roztworze, źródłem efektownych fal chemicznych, pokazanych na Rys. 28.



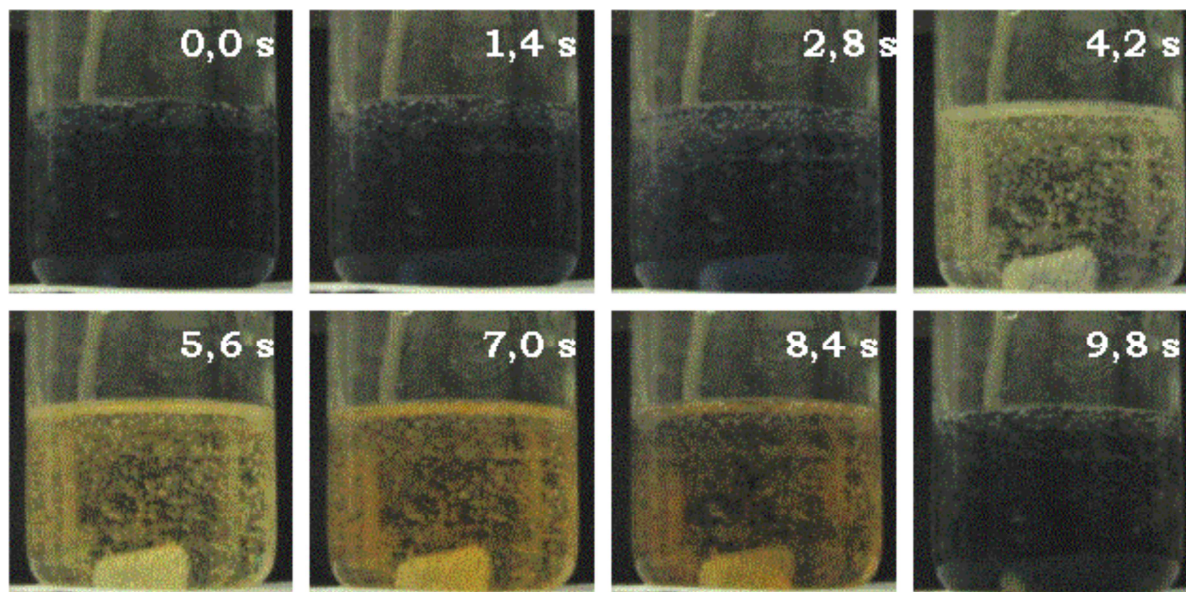
Rys. 28 Powstawanie i ewolucja fal chemicznych w reakcji Biełousowa-Żabotyńskiego katalizowanej ferroiną, przebiegającej w cienkiej warstwie niemieszanego roztworu w szalce Petriego. Czas mierzony od momentu dodania katalizatora jest podany w prawym dolnym rogu w formie minuty:sekundy. Zdjęcia własne.

2. **Reakcja Braya-Liebafsky'ego**, w której nadtlenek wodoru jest oscylacyjnie rozkładany do wody i tlenu w obecności katalizatora  $\text{IO}_3^-$ , w temperaturze podwyższonej do 50-90°C. W reakcji tej oscylują stężenia  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$  oraz szybkość wydzielania tlenu [32].

3. **Reakcja Briggs – Rauschera**, która jest sprzężeniem obu wyżej wymienionych oscylatorów, tzn. reakcji Biełousowa-Żabotyńskiego katalizowanej układem  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  i reakcji Braya-Liebafsky'ego. Układ ten jest często wykorzystywany w celach edukacyjnych jako przykład niezwykle efektownej wizualnie reakcji oscylacyjnej, w której roztwór cyklicznie zmienia się z bezbarwnego na żółto, a następnie granatowo zabarwiony [33]. Przebieg takiej reakcji ilustruje Rys. 29

4. **Oscylatory chloranowe**, [32] w których głównymi reagentami są jony chloranowe(III),  $\text{ClO}_2^-$ , kwas organiczny i  $\text{I}_2$ . Prawdopodobnie główną rolę w powstawaniu oscylacji w tych układach odgrywa reakcja między jonami  $\text{ClO}_2^-$  i jonami  $\text{I}^-$ , będącymi produktem reakcji kwasu organicznego i jodu.





Rys. 29 Przebieg reakcji Briggsa-Rauschera w układzie niemieszanym. Czas w sekundach podany od przypadkowo wybranego momentu w trakcie reakcji; widoczny cykl zmiany barw jest kolejnym w serii. Zdjęcia własne.

5. **Oscylatory oparte na utlenianiu różnych połączeń zawierających siarkę (tiosulfianów [34], tiosulfanów [35, 36] i ditionianów [37]) przez nadtlenek wodoru.**

6. **Oscylatory enzymatyczne**, pierwszy z których opisano w 1964 roku [38]. W układzie zawierającym, między innymi, zawiesinę komórek drożdży, dinukleotyd nikotynoamidowy (NADH) i jego zredukowaną formę (NAD) przebiegał proces glikolizy, w trakcie którego stężenie NADH ulegało oscylacyjnym zmianom.

7. **Oscylatory fotochemiczne**, na przykład reakcja Biełousowa-Żabotyńskiego katalizowana parą redoks  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ , zapewniającą światłoczułość układu. W trakcie naświetlania roztwór zmienia barwę między jasnofioletową i żółtobrazową.

8. **Oscylatory termokinetyczne**, w których oscylacje wywołane są sprzężeniem kinetyki reakcji homogenicznej z zależnością typu Arrheniusa:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (35)$$

gdzie  $k$  to stała szybkości reakcji,  $E_a$  – energia aktywacji,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura.

### 4.3. Oscylacje i multistabilność w układach elektrochemicznych [39]

Bardzo liczną grupę układów, w których przejawiają się dynamiczne niestabilności stanowią procesy elektrochemiczne, takie jak elektroosadzanie metali [40], utlenianie różnych substancji na elektrodach z metali szlachetnych (np. wodoru [41], aldehydu mrówkowego [42]) czy elektroredukcja w warunkach polarograficznych, np. indu(III) w obecności elektrokatalitycznych jonów  $\text{SCN}^-$  [43] lub  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Bi}^{3+}$  w obecności tribenzylaminy adsorbującej się na elektrodzie [44]).

Intensywnie badano także układy, w których zachodzą procesy elektroroztworzenia elektrod metalicznych. Oscylacje lub multistabilność opisano w układach takich jak:  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}/\text{NaClO}_3$ ,  $\text{Fe}/\text{HNO}_3$ ,  $\text{Fe}/\text{NaCl}$ ,  $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Cu}/\text{HCl}$ ,  $\text{Cu}/\text{NaCl}$ ,  $\text{Cu}/\text{NaClO}_3$ ,  $\text{Ni}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}/\text{KCN}+\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}/\text{HClO}_4$ ,  $\text{Ag}/\text{HCl}$ ,  $\text{Al}$  (oraz jego stopy)/  $\text{KOH}$ ,  $\text{Au}/\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HCl}$ ,  $\text{Co}/\text{HCl}+\text{CrO}_3$ ,  $\text{Co}/\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{Co}/\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3$ ,  $\text{Pb}/\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Pb}/\text{NaOH}$ ,  $\text{Sn}/\text{NaOH}$ ,  $\text{Zn}/\text{NaOH}$ ,  $\text{Ti}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Bi}/\text{NaCl}$ ,  $\text{Cd}/\text{KOH}$ ,  $\text{Nb}/\text{HBF}_4$ ,  $\text{W}/\text{NaOH}$ ,  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$  [45, 46, 47].

#### 4.3.1. Klasyfikacja oscylatorów elektrochemicznych

Podstawową klasyfikację oscylatorów elektrochemicznych zaproponował po raz pierwszy Wojtowicz [45]. Bardziej precyzyjny system klasyfikacji oscylatorów elektrochemicznych rozwinęli Koper, Strasser i Eiswirth [48, 49, 50, 51, 52], opierając się na ich charakterystyce impedancyjnej. Ostatecznie wyróżnione zostały 4 grupy oscylatorów, w zależności od warunków, w jakich występują oscylacje.

**Grupa 1** to układy, w których oscylacje występują w warunkach prawdziwie potencjostatycznych (ang. *true potentiostatic conditions*,  $E=\text{const}$ ). Mechanizm wywołujący niestabilności w takim układzie jest czysto chemiczny, a potencjał elektrody  $E$  nie jest niezbędną zmienną dynamiczną (ang. *non-essential dynamic variable*). Źródłem niestabilności w układach Grupy 1 mogą być reakcje autokatalityczne na powierzchni elektrody lub z niezgodnym z modelem Langmuira przebiegiem adsorpcji reagentów na elektrodzie. Do Grupy 1 należą takie procesy jak oscylacje w układzie, w którym występują aniony oksyhalogenkowe (bromiany(V), jodany(V)) w roztworze w kontakcie z elektrodą

platynową omywaną strumieniem wodoru [53] i elektroroztworzenie żelaza w kwasie azotowym [54, 55].

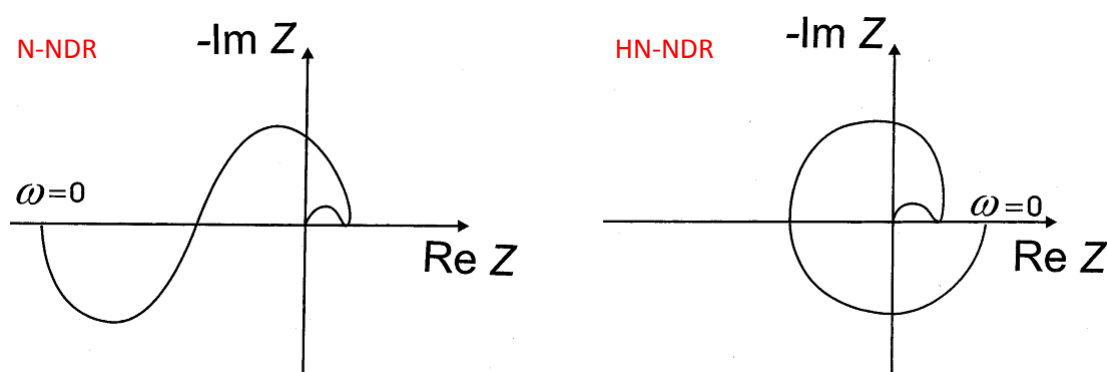
**Grupa 2** to układy, w których (podobnie jak w układach z Grupy 1) za destabilizację stanów stacjonarnych odpowiedzialne są reakcje nie-elektrochemiczne, ale (w przeciwieństwie do układów z Grupy 1) potencjał elektrody  $E$  zapewnia powstawanie powolnego, ujemnego sprzężenia zwrotnego, co czyni go niezbędną zmienną dynamiczną. W układach takich oscylacje natężenia prądu mogą pojawiać się tylko pod warunkiem istnienia odpowiednio wysokiego oporu szeregowego w układzie. Kiedy opór szeregowy zmierza do zera, układy z Grupy 2 mogą wykazywać bistabilność, ale nie oscylacje. Niestabilności w układach Grupy 2 są najczęściej wywołane zależną od potencjału szybką przemianą fazową zaadsorbowanych substancji (które mogą pełnić rolę katalizatora lub inhibitora) w sytuacji opisywanej przez izotermę Frumkina, czyli kiedy występują silne oddziaływania między zaadsorbowanymi substancjami. Krzywa  $I$ - $E$  w takich układach charakteryzuje się występowaniem obszaru ujemnego oporu różniczkowego o kształcie litery S (S-NDR, *S-shaped Negative Differential Resistance*). Przykładem układu należącego do tej grupy jest elektrokryształizacja cynku w układzie odpowiadającym tak zwanemu ogniwu Leclanchégo [56].

**Grupa 3** to układy, w których charakterystyce pojawia się obszar ujemnego oporu różniczkowego o kształcie litery N (N-NDR, *N-shaped Negative Differential Resistance*) na krzywej prąd-napięcie. Dla takich układów oscylacje prądu pojawiają się w obecności odpowiednio wysokich spadków omowych w warunkach potencjostatycznych, rozumianych jako stałe zewnętrzne napięcie ( $U = \text{const}$ ). Potencjał elektrody  $E$  oscyluje wraz z prądem zgodnie z relacją  $E = U - IR_s$ . W warunkach galwanostatycznych w takich układach przejawia się bistabilność, ale nie oscylacje. Ujemny opór różniczkowy jest najczęściej związany z inhibicją procesu przeniesienia ładunku, wywołaną na przykład pasywacją elektrody, adsorpcją inhibitora lub desorpcją katalizatora, bądź odpychaniem elektrostatycznym jonów od elektrody. Większość układów elektrochemicznych przejawiających niestabilności należy do tej grupy.

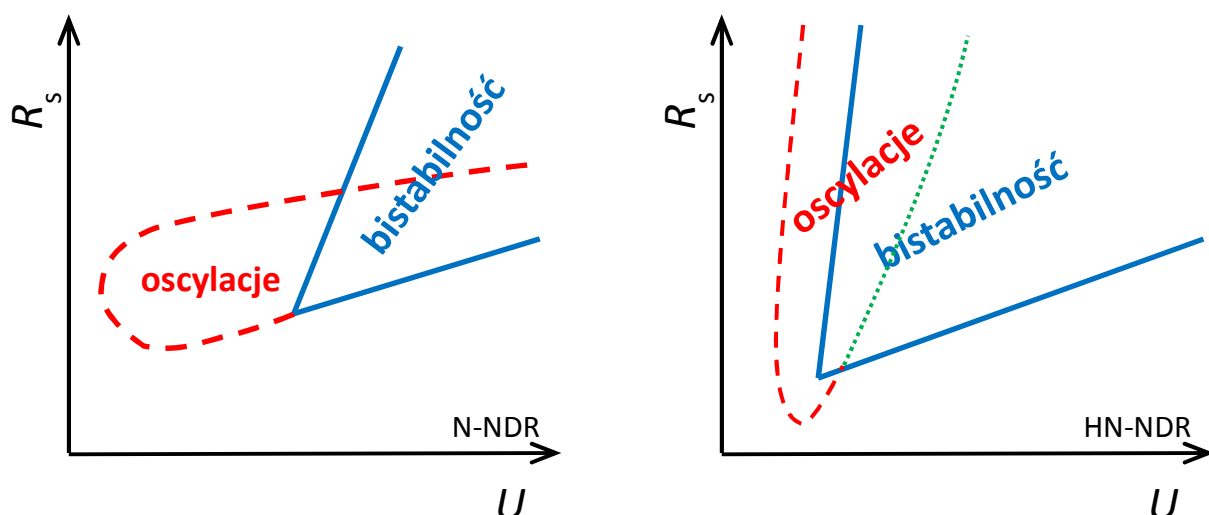
**Grupa 4** to układy, w których występują oscylacje potencjału w warunkach galwanostatycznych oraz oscylacje prądu w warunkach potencjostatycznych, te ostatnie w obecności odpowiednio wysokich spadków omowych. Takie układy zawierają w swojej

charakterystyce  $I-E$  obszar z ukrytym ujemnym oporem różniczkowym (HN-NDR od angielskiego terminu *Hidden Negative N-shaped Differential Resistance*). Ukryty ujemny opór różniczkowy oznacza, że w widmie impedancyjnym takiego układu, dla pośrednich wartości częstości  $\omega$ , pojawia się fragment o ujemnej rzeczywistej wartości impedancji, mimo że dla zerowej częstości, wartość rzeczywistej części impedancji jest dodatnia, co odpowiada dodatniemu nachyleniu krzywej  $I-E$  w warunkach stałoprądowych. Dla uzyskania takiej charakterystyki widma impedancyjnego w układzie muszą przebiegać przynajmniej 2 procesy zależne od potencjału: stosunkowo szybki proces prowadzący do pojawienia się ujemnej impedancji oraz wolniejszy proces o dodatniej impedancji, który ma przeważający wpływ na nachylenie zależności prądu od potencjału w stanie stacjonarnym, w pomiarach stałoprądowych. Takie układy nie muszą przy tym wykazywać obszaru o ujemnym nachyleniu w swojej charakterystyce  $I-E$  (choć najczęściej obszar taki występuje). Przykładami układów należących do Grupy 4 jest utlenianie formaldehydu na elektrodzie rodowej, utlenianie wodoru na platynie w obecności elektroadsorbujących się kationów  $\text{Cu}^{2+}$  i anionów  $\text{Cl}^-$  [57, 58, 59], elektroroztworzenie niklu w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w obszarze transpasywnym i redukcja nadtlenu wodoru na różnych półprzewodnikach [50].

Układy Grupy 3 i Grupy 4 można rozróżnić analizując kształt ich widma impedancyjnego. Porównanie kształtu takich widm przedstawia Rys. 30.



Rys. 30 Widmo impedancyjne dla układu z Grupy 3 (N-NDR) i układu z Grupy 4 (HN-NDR). Przedrukowane za zgodą z [52] ©1999 Elsevier



Rys. 31 Porównanie schematycznych diagramów bifurkacji dla układów z Grupy 3 (N-NDR, po lewej - na podstawie [60]) i Grupy 4 (HN-NDR, po prawej – zaadaptowany za pozwoleniem z [61], © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA). Linie rozdzielające obszary diagramów bifurkacji oznaczają: — bifurkacja siodło-węzeł, --- bifurkacja Hopfa, ..... bifurkacja homokliniczna.

Należy podkreślić, że oscylatory z Grupy 3 i Grupy 4 mają jakościowo odmienne diagramy bifurkacji. Oscylatory z Grupy 3 mają typowy diagram bifurkacji o kształcie krzyżowym (XPD – *Cross Shaped Diagram*), podczas gdy diagramy bifurkacji oscylatorów z Grupy 4 przeciwnie niż dla grupy 3, przewidują zachowanie oscylacyjne dla rosnących wartości oporu szeregowego. Ponadto zawierają one bifurkację homokliniczną, jako jedną z krzywych ograniczających obszar oscylacji. Różnicę tę przedstawia Rys. 31.

Dalszy opis oscylatorów elektrochemicznych będzie ograniczony do układów Grupy 3, czyli typu N-NDR, ze względu na to, że opisane w tej rozprawie, badane przeze mnie oscylatory należały do tego typu układów.

#### 4.3.2. Warunki utraty stabilności w oscylatorach typu N-NDR [39]

W tym rozdziale skupię się na opisie *czasowych* niestabilności dynamicznych w układach typu N-NDR, dlatego we wszystkich rozważaniach zakładam, dla uproszczenia, homogeniczny stan powierzchni elektrody oraz przyjmuję, że skład roztworu dla określonej odległości od powierzchni elektrody  $x$  jest jednolity dla całej płaszczyzny równoległej do powierzchni

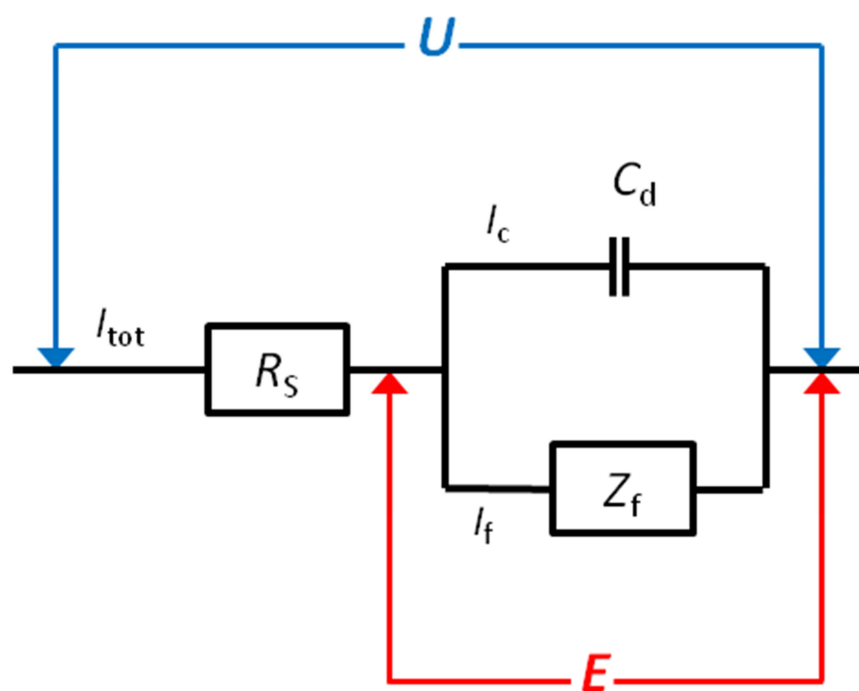
elektrody. Pozwala to zredukować współrzędne przestrzenne układu do jednej tylko osi  $x$ , prostopadłej do powierzchni elektrody.

Jednym z kluczowych elementów decydujących o wystąpieniu dynamicznych niestabilności w układzie elektrochemicznym są własności całego obwodu elektrycznego, którego granica faz elektroda|roztwór jest częścią.

Dla obwodu zastępczego z Rys. 32 prąd płynący w układzie opisuje równanie (36).

$$I = \frac{U - E}{R_s} = I_c + I_f = AC_d \frac{dE}{dt} + I_f \quad (36)$$

gdzie  $R_s$  to opór szeregowy,  $C_d$  różniczkowa pojemność warstwy podwójnej (przyjmowana dalej, dla uproszczenia jako niezależna od potencjału),  $I_f$  i  $I_c$  to odpowiednio, prąd faradajowski i prąd pojemnościowy,  $A$  to powierzchnia elektrody pracującej.



Rys. 32 Typowy obwód zastępczy dla procesu elektrodowego.  $R_s$  – opór szeregowy (roztworu + ewentualnie dodanego zewnętrznego opornika),  $C_d$  – różniczkowa pojemność warstwy podwójnej (na jednostkę powierzchni),  $Z_f$  – impedancja faradajowska (w szczególnym przypadku warunków stałoprądowych jest to formalnie impedancja przy zerowej częstotliwości), w której zawarty jest opór przeniesienia ładunku na granicy faz oraz wkład od ograniczenia transportu substancji do elektrody.

#### 4.3.2.1. Liniowa analiza stabilności jednowymiarowego układu typu N-NDR [39]

W tym jednowymiarowym przypadku jedyną zmienną dynamiczną jest potencjał elektrody  $E$ . W stanie stacjonarnym, kiedy potencjał elektrody nie ulega zmianie ( $dE/dt = 0$ ) prąd faradajowski opisuje równanie wyprowadzone z równania (36):

$$I_f(E_{ss}) = \frac{U - E_{ss}}{R_s} \quad (37)$$

gdzie  $E_{ss}$  to potencjał stanu stacjonarnego.

Zgodnie z twierdzeniem Lapunowa [18] zachowanie trajektorii fazowej w otoczeniu stanu stacjonarnego jest takie samo dla układu nieliniowego i układu zlinearyzowanego (p. rozdział 3.1). Analizę stabilności układu można więc przeprowadzić śledząc losy niewielkiej fluktuacji potencjału  $\delta E$ :

$$E = E_{ss} + \delta E \quad (38)$$

Dopóki zaburzenie  $\delta E$  pozostaje odpowiednio małe, zmiana prądu faradajowskiego zależy od niego praktycznie liniowo:

$$I_f(E) = I_f(E_{ss} + \delta E) = I_f(E_{ss}) + \left( \frac{dI_f}{dE} \right)_{ss} \delta E = I_f(E_{ss}) + \left( \frac{1}{Z_f} \right)_{ss} \delta E \quad (39)$$

gdzie

$$Z_f = \left( \frac{dE}{dI_f} \right)_{ss} \quad (40)$$

Równanie opisujące ewolucję zaburzenia  $\delta E$  w czasie uzyskujemy wstawiając równania (37), (38) i (39) do równania (36):

$$\frac{d(\delta E)}{dt} = \beta \delta E \quad (41)$$

gdzie:

$$\beta = -\frac{1}{C_d} \left( \frac{1}{Z_f} + \frac{1}{R_s} \right) \quad (42)$$

Rozwiązanie równania (41) ma postać:

$$(\delta E)_t = (\delta E)_0 e^{\beta t} \quad (43)$$

Ze względu na to, że pojemność różniczkowa warstwy podwójnej oraz oporność elektrolitu są dodatnie, stan układu jest stabilny, jeśli impedancja faradajowska (dla rozważanego tu przypadku stałoprądowego  $\omega=0$ )  $Z_f > 0$ , co jest równoznaczne z warunkiem  $\beta < 0$ .

Badany stan jest niestabilny, kiedy  $\beta > 0$ , co jest równoznaczne ze spełnieniem warunku

$$\left( \frac{1}{Z_f} + \frac{1}{R_s} \right) < 0 \quad (44)$$

Ponieważ opór szeregowy układu  $R_s$  jest zawsze dodatni, równanie (44) jest równoważne warunkom:

$$0 < -Z_f < R_s \quad (45)$$

Warunkiem utraty stabilności przez jednowymiarowy układ elektrochemiczny jest więc występowanie, w pewnym zakresie potencjałów, ujemnej impedancji faradajowskiej (ujemnego oporu różniczkowego) oraz obecność w obwodzie elektrycznym dodatniego oporu szeregowego  $R_s$  większego niż bezwzględna wartość tej ujemnej impedancji. Zależność (45) jest ogólnym warunkiem destabilizacji stanów stacjonarnych poprzez bifurkację siodło-węzeł (występującą dla  $R_s = -Z_f$ ), prowadzącą do bistabilności, dla większości układów elektrochemicznych typu N-NDR.

#### **4.3.2.2. Liniowa analiza stabilności dwuwymiarowego układu typu N-NDR [39]**

Układy zawierające dwie zmienne dynamiczne pozwalają zaobserwować nie tylko bistabilność, ale również oscylacje. Drugą zmienną dynamiczną w układach elektrochemicznych może być stężenie substancji elektroaktywnej na powierzchni elektrody.



Rozważmy proces elektoredukcji obecnych w roztworze jonów Ox do formy Red:



gdzie  $k_f(E)$  oznacza zależną od potencjału stałą szybkości procesu elektoredukcji. Dla uproszczenia zakładam, że szybkość odwrotnego procesu elektrodowego jest pomijalna. Prąd faradajowski związany z tym procesem można opisać równaniem:

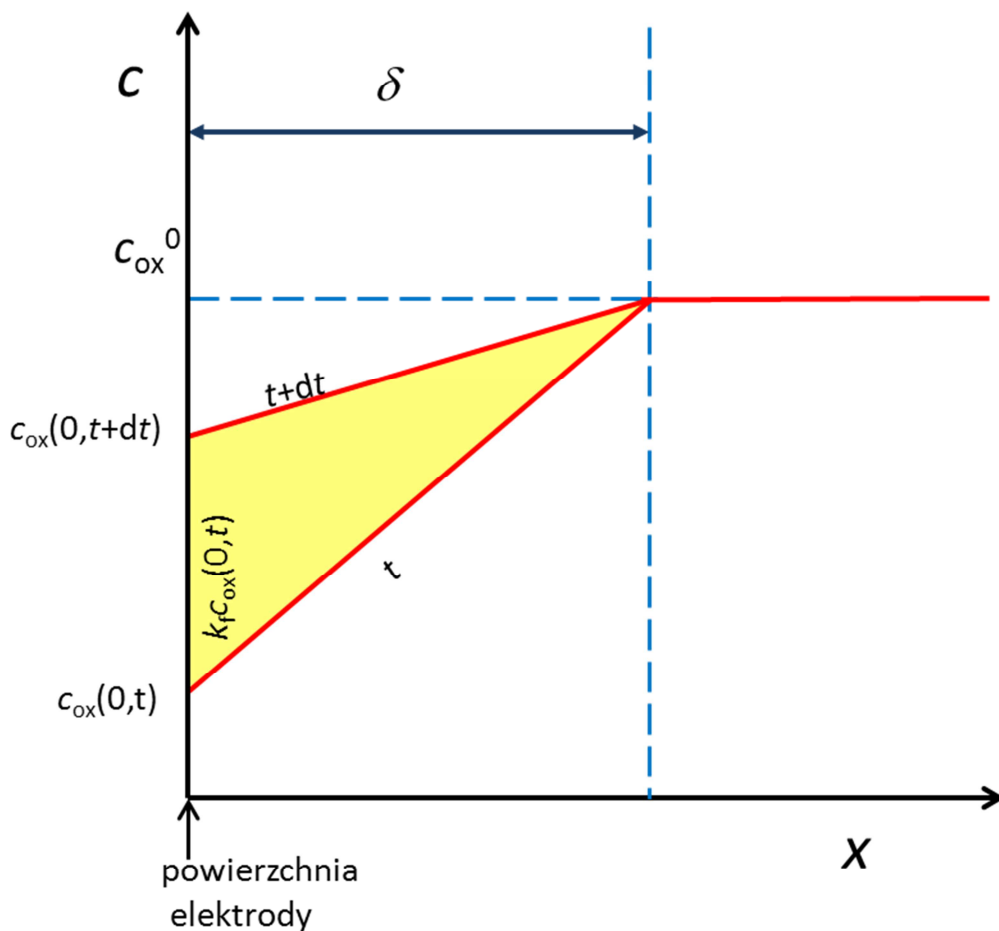
$$I_f(t) = -nFAk_fc_{\text{ox}}(0, t) \quad (47)$$

gdzie  $c_{\text{ox}}(0, t)$  oznacza stężenie formy Ox na powierzchni elektrody (czyli dla  $x=0$ ), dla czasu  $t$ , a znak minus wynika z obowiązującej obecnie konwencji, aby prąd redukcji był wyrażany jako wartość ujemna.

Jedno z równań definiujących 2-wymiarowy układ dynamiczny uzyskamy wstawiając zależność (47) do równania (36)

$$f(E, t) \equiv \frac{dE}{dt} = \frac{U - E}{C_d AR_s} + \frac{nFk_f(E)c_{\text{ox}}(0, t)}{C_d} \quad (48)$$

Drugie równanie opisuje dynamikę zmian stężenia formy utlenionej (Ox) na powierzchni elektrody. Aktualne stężenie tej sytuacji jest wynikiem współdziałania dwóch procesów: postępującego procesu elektrodowego zubażającego warstwę przyelektrodową w Ox oraz dyfuzji formy Ox z głębi roztworu. Do opisanie zmian tego stężenia w czasie warto posłużyć się zaproponowanym przez Kopera i Sluytersa [62] przybliżeniem, przypisującym liniowy charakter profilowi stężenia dyfundującej substancji (koncepcja warstwy dyfuzyjnej Nernsta). Przypisując zlinearyzowanej warstwie dyfuzyjnej określoną grubość  $\delta$ , możemy przedstawić zmianę profilu stężenia substancji elektroaktywnej w prosty sposób, pokazany na Rys. 33.



Rys. 33 Zmiana stężenia formy utlenionej Ox w czasie  $dt$  w pobliżu elektrody, przy założeniu stałej grubości warstwy dyfuzyjnej  $\delta$  i liniowego charakteru profilu stężenia. Przyjęte oznaczenia odpowiadają funkcyjnej zależności  $C_{ox}(x,t)$ . Zaadaptowane za zgodą z [39] ©2012 Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Zaznaczony na żółto trójkątny obszar odpowiada różnicy między ilością substancji elektroaktywnej dyfundującej do elektrody i ulegającej elektroredukcji na elektrodzie, czyli zmianę stężenia tej substancji w czasie  $dt$ , co można przedstawić równaniem:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} [c_{ox}(0, t + dt) - c_{ox}(0, t)] \delta &\equiv \frac{1}{2} dc_{ox}(0, t) \delta \\ &= D_{ox} \left[ \frac{c_{ox}^0 - c_{ox}(0, t)}{\delta} \right] dt - k_f c_{ox}(0, t) dt \end{aligned} \quad (49)$$

które po przekształceniu pozwala przedstawić dynamikę zmian stężenia formy Ox przy powierzchni elektrody  $dc_{ox}(0, t)/dt$ :

$$g(E, t) \equiv \frac{dc_{ox}(0, t)}{dt} = \frac{2D_{ox}}{\delta^2} [c_{ox}^0 - c_{ox}(0, t)] - \frac{2k_f c_{ox}(0, t) dt}{\delta} \quad (50)$$

Równania (48) i (50) definiują dwuwymiarowy układ dynamiczny.

Zgodnie z opisanymi w Rozdziale 3.1 zasadami liniowej analizy stabilności, do określenia warunków utraty stabilności przez ten układ dynamiczny należy skonstruować odpowiednią macierz Jacobiego:

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{ss} & \left(\frac{\partial f}{\partial c_{ox}(0, t)}\right)_{ss} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial E}\right)_{ss} & \left(\frac{\partial g}{\partial c_{ox}(0, t)}\right)_{ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{C_d A} \left[ \frac{1}{R_s} + \left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right)_{ss} \right] & \frac{nF k_f(E)_{ss}}{C_d} \\ \frac{2}{nFA\delta} \left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right)_{ss} & -2 \left[ \frac{D_{ox}}{\delta^2} + \frac{k_f(E)_{ss}}{\delta} \right] \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} -\frac{1}{C_d A} \left[ \frac{1}{R_s} - nFA c_{ox}(0, t)_{ss} \left(\frac{dk_f}{dE}\right)_{ss} \right] & \frac{nF k_f(E)_{ss}}{C_d} \\ \frac{-2c_{ox}(0, t)_{ss}}{\delta} \left(\frac{dk_f}{dE}\right)_{ss} & -2 \left[ \frac{D_{ox}}{\delta^2} + \frac{k_f(E)_{ss}}{\delta} \right] \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (51)$$

Ślad tej macierzy Jacobiego,  $\text{Tr}(\mathbf{J})$ , wynosi:

$$\text{Tr}(\mathbf{J}) = -\frac{1}{C_d A} \left[ \frac{1}{R_s} + \left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right)_{ss} \right] - 2 \left[ \frac{D_{ox}}{\delta^2} + \frac{k_f(E)_{ss}}{\delta} \right] \quad (52)$$

a wyznacznik,  $\text{Det}(\mathbf{J})$ , jest równy:

$$\begin{aligned} \text{Det}(\mathbf{J}) &= \left\{ \frac{1}{C_d A} \left[ \frac{1}{R_s} + \left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right)_{ss} \right] \right\} \times \left\{ 2 \left[ \frac{D_{ox}}{\delta^2} + \frac{k_f(E)_{ss}}{\delta} \right] \right\} - \frac{2k_f(E)_{ss}}{C_d A \delta} \left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right)_{ss} \\ &= \frac{2D_{ox}}{R_s C_d A \delta^2} \left[ 1 + \frac{k_f(E)_{ss} \delta}{D_{ox}} + R_s \left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right)_{ss} \right] \end{aligned} \quad (53)$$

Układ dynamiczny jest stabilny kiedy  $\text{Det}(\mathbf{J}) > 0$  i  $\text{Tr}(\mathbf{J}) < 0$ . Zachowanie oscylacyjne wymaga  $\text{Det}(\mathbf{J}) > 0$  i  $\text{Tr}(\mathbf{J}) > 0$ . Ponieważ w powyższych zależnościach wszystkie elementy poza  $\left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right)_{ss}$  mają jedynie dodatnie, fizycznie możliwe wartości, jasno widać, że dopiero gdy  $\left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right)_{ss} < 0$  (krzywa  $I_f$ - $E$  ma ujemne nachylenie dla procesu redukcji w obszarze ujemnego oporu) układ

utraci stabilność, czyli tak jak dla układu jednowymiarowego, obszar ujemnego oporu różniczkowego jest niezbędny do destabilizacji układu.

Bifurkacja Hopfa prowadząca do wystąpienia oscylacji w tak zdefiniowanym układzie pojawia się dla  $\text{Tr}(\mathbf{J})=0$  i  $\text{Det}(\mathbf{J})>0$  i w układzie występują oscylacje dla  $\text{Tr}(\mathbf{J})>0$ .

Z kolei, układ przejawia bistabilność, kiedy  $\text{Det}(\mathbf{J}) < 0$  (dla  $\text{Det}(\mathbf{J})=0$  zachodzi bifurkacja siodło-węzeł) czyli gdy ujemne nachylenie krzywej  $I_f$ - $E$  osiągnie odpowiednio ujemną wartość:  $\left(\frac{\partial I_f}{\partial E}\right)_{ss} < -(1 + k_f(E)_{ss}\delta/D_{ox})/R_s$ .

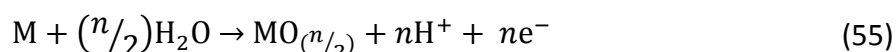
### 4.3.3. Dynamiczne niestabilności w anodowym roztwarzaniu metali

#### 4.3.3.1. Ogólna charakterystyka procesów anodowego roztwarzania metali [39]

Podczas anodowego roztwarzania metalicznej elektrody podstawowym procesem zachodzącym w układzie jest utlenianie metalu, przedstawione równaniem (54):



Potencjał formalny tego układu oznaczę symbolem  $E_1^0$ . Drugim istotnym procesem jest powstawanie pasywnej warstwy tlenkowej, zgodnie z równaniem (55):

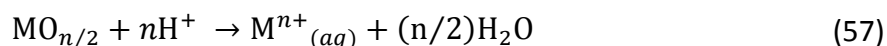


Potencjał formalny reakcji (55)  $E_2^0$  jest bardziej dodatni niż potencjał  $E_1^0$ . Potencjał, przy którym powstająca warstwa tlenkowa wywołuje zauważalną pasywację elektrody, określany jest mianem potencjału Fladego i przy założeniu, że jest wyznaczony wyłącznie przez termodynamiczne cechy układu, jest on równy równowagowemu potencjałowi reakcji (55)

$$E_F = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln[\text{H}^+]^n = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] \quad (56)$$

Jak wynika z równania (56), tak zdefiniowany potencjał Fladego zależy liniowo od pH, nie jest natomiast zależny od stechiometrii tlenku metalu ( $n$ ).

Warstwa tlenkowa  $MO_{n/2}$  może również być roztwarzana na drodze chemicznej, zgodnie z równaniem:

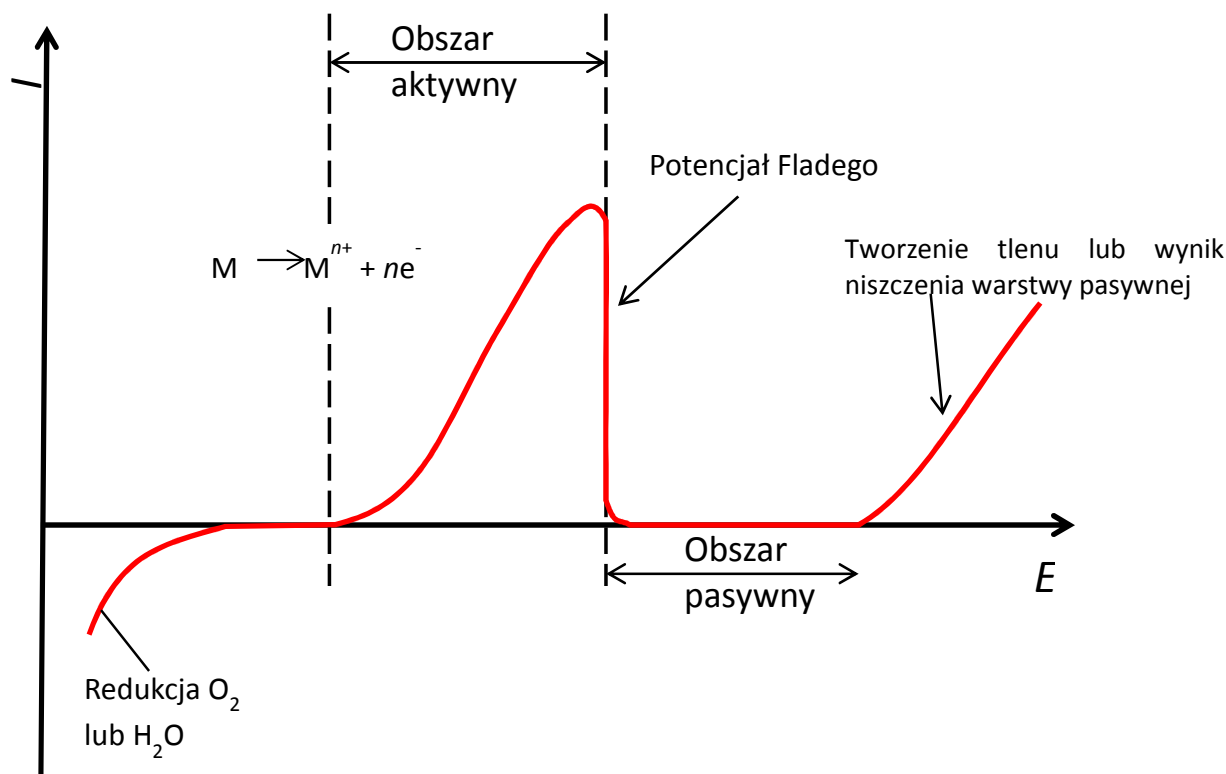


Suma reakcji (55) i (57) jest identyczna z reakcją (54), w której warstwa tlenkowa pełni rolę produktu pośredniego. Kiedy szybkość elektrochemicznego powstawania warstwy tlenkowej i szybkość jego chemicznego roztwarzania zrównują się, w układzie ustala się stan stacjonarny.

Zachodząca pasywacja powierzchni elektrody jest źródłem ujemnego oporu różniczkowego, który w połączeniu ze spadkami omowymi (jak opisałem w Rozdziale 4.3.2) może prowadzić do powstania niestabilności. Rys. 34 pokazuje schematycznie krzywą  $I-E$  utleniania metalicznej elektrody oraz 3 główne obszary:

- region aktywny, w którym zachodzi bezpośrednie utlenianie metalu do odpowiednich akwajonów. Szybkość reakcji, której miarą jest płynący w układzie prąd, rośnie wraz z potencjałem
- region pasywny, występujący przy potencjałach bardziej dodatnich niż potencjał Fladego, w którym prąd spada do bardzo niskich wartości - gęstość prądu w obszarze pasywnym może być od czterech do sześciu rzędów wielkości niższa niż w obszarze aktywnym
- region transpasywny, obserwowany dla wystarczająco dodatnich potencjałów, w których dochodzi np. do wydzielania tlenu w wyniku utleniania wody i/lub do odnawiającego powierzchnię metalu niszczenia warstwy pasywnej.

Powyższe zależności, równania chemiczne i ich graficzne reprezentacje są oczywiście znacznie uproszczone w porównaniu z rzeczywistym zachowaniem różnych elektrod metalicznych podczas elektroroztworzenia w różnych środowiskach.



Rys. 34 Typowa, schematyczna charakterystyka prądowo-potencjałowa elektrody metalicznej ulegającej roztwarzaniu, pasywacji i osiągnięciu obszaru transpasywnego w trakcie anodowej polaryzacji. Na podstawie [63], © Oxford University Press

Przede wszystkim, równanie (56) nie tłumaczy zależności potencjału Fladego od kierunku zmiany potencjału, która w rzeczywistych układach jest często obserwowana jako histereza na krzywej prąd-napięcie. Istnieją dwa możliwe wyjaśnienia tego zjawiska. Najprostsze z nich zakłada, że tworzenie i roztwarzanie warstwy pasywnej zachodzi z ograniczoną szybkością, co może być przyczyną rozbieżności między chwilowym, aktualnie rejestrowanym stanem układu i jego termodynamicznymi właściwościami, które są osiągalne dla dłuższych czasów, formalnie dla  $t \rightarrow \infty$ . Możliwe jest również, że w obecności nieskompensowanych spadków omowych obszar potencjału, w którym krzywa  $I-E$  przejawia ujemne nachylenie  $dE/dI$ , staje się zespołem niestabilnych stanów stacjonarnych, oddzielających dolną i górną gałąź stabilnych stanów stacjonarnych. W tym drugim przypadku histereza jest przejawem bistabilności. W takiej sytuacji, odpowiednia korekta krzywej  $I-U$  o spadki omowe, powinna (choć nie zawsze ma to miejsce) doprowadzić do

uzyskania krzywej  $I$ - $E$  bez histerezy. Przykładem układu, dla którego dokonano takiej korekty jest elektroroztworzenie elektrody żelaznej w kwasie siarkowym(VI) o stężeniu  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  [64].

#### **4.3.3.2. Porowata warstwa soli na powierzchni elektrody i jej rola jako prekursora warstwy tlenkowej [39]**

Podczas elektroroztworzenia elektrod metalicznych przy powierzchni elektrody rośnie stężenie powstających w wyniku reakcji (54) jonów metalu. Kiedy lokalny iloczyn stężenia jonów metalu i pochodzących z roztworu anionów przekracza iloczyn rozpuszczalności, przy powierzchni elektrody wytrącają się kryształy odpowiedniej soli, tworząc jej porowatą warstwę. Dla większości badanych układów taka warstwa pojawia się przy potencjałach mniej dodatnich niż potencjał Fladego, będąc niejako prekursorem pasywującej zwartej warstwy tlenkowej. Skład takiej porowatej warstwy zależy od roztwarzanego metalu i składu roztworu. Dla najbardziej intensywnie badanego układu  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4$  w skład tej warstwy wchodzi głównie hydratowany  $\text{FeSO}_4$ . Grubość takiej warstwy może przekraczać  $1 \text{ mm}$  [65]. Wraz ze wzrostem potencjału, całkowity prąd płynący w układzie może ustabilizować się na pewnej stałej, stosunkowo wysokiej wartości. Ponieważ stały  $\text{FeSO}_4$  jest słabo przewodzący, a wysoki prąd graniczny sugeruje niewielki opór stawiany przez warstwę soli, uzasadnione jest założenie, że jest ona porowata i prąd płynie głównie przez pory, w których roztwór ma bezpośredni kontakt z metaliczną elektrodą. Taki mechanizm potwierdzają wyniki badań z wykorzystaniem wirującej elektrody dyskowej, w których wartość anodowego prądu granicznego rośnie wraz z szybkością wirowania [65]. Wynika z tego, że prąd graniczny jest limitowany szybkością transportu – w tym konkretnym przypadku niezależną od potencjału szybkością konwekcji jonów  $\text{Fe}^{2+}$  od warstwy przy elektrodzie do głębi roztworu.

Szczegółowy przebieg zjawisk zachodzących na granicy faz jest i w tym przypadku znacznie bardziej złożony. Zaobserwowano, że lokalna gęstość prądu w porach może osiągać wartości na tyle wysokie, że dochodzi do lokalnego tworzenia warstwy tlenkowej, która jest następnie roztwarzana, kiedy jony  $\text{H}^+$  dyfundują z powrotem w głąb porów. Badania metodą impedancji elektrohydrodynamicznej (EHD) [66] sugerują dodatkowo występowanie dużych

gradientów lepkości w warstwie granicznej, co oznacza, że jedynym czynnikiem limitującym szybkość roztwarzania może być ilość wody obecnej w porowatej warstwie.

#### **4.3.3.3. Modele teoretyczne opisujące niestabilności podczas elektroroztworzenia elektrod metalicznych**

Ważnym etapem w zrozumieniu mechanizmów powstawania dynamicznych niestabilności jest opracowanie teoretycznego mechanizmu procesu, który mógłby wyjaśnić obserwowane zjawiska, na przykład oscylacje. Procesem, w którym dochodzi do oscylacyjnego roztwarzania metalu, a którego opisowi teoretycznemu poświęcono najwięcej prac, jest anodowe roztwarzanie elektrody żelaznej w środowisku kwasu siarkowego(VI). Większość modeli mających na celu opisanie oscylacji w tym układzie oparta jest na idei elektrody periodycznie przechodzącej między stanem aktywnym i pasywnym.

##### **4.3.3.3.1. Model Francka – FitzHugha [39]**

Pierwszy ważny model, stanowiący istotny krok w kierunku wyjaśnienia oscylacji w warunkach potencjostatycznych podczas elektroroztworzenia elektrody żelaznej w środowisku kwasu siarkowego(VI) został opublikowany w 1961 roku przez Francka i FitzHugha [67]. Zgodnie z tym modelem, oscylacje prądu są wynikiem periodycznej zmiany potencjału Fladego ( $E_F$ ) wraz z periodycznie zmieniającym się pH roztworu przy powierzchni elektrody, której potencjał (względem elektrody odniesienia) w założeniu nie ulega zmianie. Mechanizm oscylacji obejmuje następujące etapy:

1. Dla potencjałów mniej dodatnich od potencjału Fladego elektroda nie jest pokryta inhibitującą warstwą tlenkową, dzięki czemu w układzie płynie wysoki prąd, o gęstości sięgającej dziesiątek  $A \cdot cm^{-2}$ , towarzyszący szybkiemu roztwarzaniu powierzchni elektrody. Płynący prąd przenoszony jest głównie przez jony  $H^+$ , które migrują w stronę przeciwelektrody, przez co ich stężenie w przestrzeni przy elektrodzie spada i roztwór ulega lokalnej alkalizacji.



2. Potencjał Fladego zależy liniowo od pH. Wraz z postępującym obniżaniem stężenia jonów  $[H^+]$  roztworu przy elektrodzie, potencjał Fladego przesuwają się w stronę mniej dodatnich potencjałów, zgodnie z równaniem (56). Kiedy potencjał Fladego staje się mniej dodatni niż narzucony potencjał elektrody  $E$  ( $E > E_F$ ), elektroda ulega szybkiej pasywacji i gęstość prądu spada do poziomu  $\mu A \cdot cm^{-2}$ .

3. Kiedy elektroda znajduje się w stanie pasywnym, migracja jonów  $H^+$  ulega spowolnieniu. Wtedy powrotna dyfuzja jonów  $H^+$ , która cały czas dąży do wyrównania stężenia jonów  $H^+$  w głębi roztworu i przy elektrodzie staje się bardziej efektywna od migracji. W wyniku tego stężenie jonów  $H^+$  przy elektrodzie wzrasta.

4. Wraz z ponownym obniżeniem pH roztworu, potencjał Fladego ulega przesunięciu w stronę bardziej dodatnich potencjałów i warstwa pasywna ulega chemicznemu rozтворzeniu. Elektroda powraca do stanu aktywnego i gęstość prądu rośnie. W ten sposób pojedynczy cykl oscylacji ulega zamknięciu i następnie powtarza się według powyższego schematu. Okres oscylacji jest więc związany ze skalą czasową transportu jonów  $H^+$  w roztworze.

Matematyczna konstrukcja tego modelu obejmuje dwa zwyczajne równania różniczkowe:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K_1 - K_2\varepsilon - K_3\theta + K_4\varepsilon W(\varepsilon, \theta) \quad (58)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = K_5\varepsilon W(\varepsilon, \theta) \quad (59)$$

gdzie  $\varepsilon = E - E_F$  odpowiada różnicy między narzuconym potencjałem elektrody  $E$  i zależnym od pH potencjałem Fladego  $E_F$ , natomiast  $\theta$  oznacza stopień pokrycia elektrody warstwą pasywnego filmu tlenkowego.  $K_i$  ( $i = 1, \dots, 5$ ) to parametry kinetyczne, które opisują, między innymi, wpływ dyfuzji i migracji jonów  $H^+$  na krzywą  $I-E$ . Szczegółowa postać tych równań wynika z kolejnych założeń. Po pierwsze, pasywna warstwa tlenkowa powstaje, gdy  $\varepsilon > 0$  i jest roztwarzana, gdy  $\varepsilon < 0$ . Kinetyka tych procesów opisana jest odmiennymi równaniami

$$W(\varepsilon, \theta) = \begin{cases} \theta & \text{dla } \varepsilon < 0 \\ 1 - \theta & \text{dla } \varepsilon > 0 \end{cases} \quad (60)$$

w zależności od znaku wartości  $\varepsilon$ . Ten brak ciągłości jest charakterystyczną cechą modelu Francka-FitzHugha i głównym powodem późniejszej krytyki tego modelu.

Dodatkowo model Francka-FitzHugha wykorzystuje następujące uproszczenia: natężenie prądu zależy liniowo od potencjału, profil stężenia jonów  $H^+$  w pobliżu elektrody jest liniowy oraz szybkość tworzenia jonów  $H^+$  podczas reakcji między jonami  $Fe^{2+}$  i cząsteczkami wody (reakcji prowadzącej do tworzenia warstwy tlenkowej) jest zaniedbywalna w porównaniu z szybkością migracji i dyfuzji tych jonów w roztworze.

Oryginalny model Francka-FitzHuga ulegał później różnym modyfikacjom, w tym zaproponowanej przez Wanga et al [68], polegającej na usunięciu niezgodnej z rzeczywistymi układami nieciągłości. W tym celu zależność (60) zastąpiono ciągłą funkcją

$$\chi(\varepsilon) = 1 - \frac{1}{1 + \exp(\alpha\varepsilon)} \quad (61)$$

która jest wystarczająco stroma dla  $\alpha \geq 500$ . Zmiana ta jest jednak tylko matematyczną transformacją bez znaczenia dla fizykochemicznej strony modelu.

Model Francka-FitzHugha obejmuje zaledwie dwie zmienne dynamiczne i pozwala zatem odtworzyć jedynie regularne, wysokoamplitudowe oscylacje dla potencjałów bliskich  $E_F$ , nie wyjaśnia natomiast niskoamplitudowych oscylacji obserwowanych dla  $E < E_F$  ani chaotycznych oscylacji, których występowanie wymaga przynajmniej 3 zmiennych dynamicznych. Chemiczny opis własności granicy faz elektroda|roztwór uwzględnia jedynie nieprzepuszczalną warstwę tlenku, nie biorąc pod uwagę porowatej warstwy  $FeSO_4$  tworzącej się na elektrodzie oraz zakłada również homogeniczne zachowanie elektrody na całej jej powierzchni. Ponadto model Francka-FitzHuga traktuje oscylacje pomiędzy aktywnym i pasywnym stanem elektrody jako zjawisko ściśle potencjostatyczne, ponieważ potencjał elektrody jest przyjęty jako stały, a zmienia się jedynie zależny od pH potencjał Fladego. W wyniku tego model nie uwzględnia spadków omowych i – w konsekwencji – płynącego prądu pojemnościowego (prądu ładowania warstwy podwójnej). Źródło oscylacji jest więc ograniczone do właściwości granicy faz  $Fe$ |roztwór i transportu jonów  $H^+$ .

Mimo wymienionych niedoskonałości model Francka-FitzHugha jest pierwszym krokiem przybliżającym zrozumienie oscylacji związanych z przejściem między aktywnym i pasywnym stanem powierzchni elektrody i punktem wyjścia dla bardziej zaawansowanych modeli.

#### 4.3.4. Modele elektryczno-elektrochemiczne [39]

Modele, które, w przeciwieństwie do modelu Francka-FitzHugha, uwzględniają własności obwodu elektrycznego układu elektrochemicznego jako całości, nazywane bywają modelami elektryczno-elektrochemicznymi. Pierwszy model, który uwzględniał rolę spadków omowych, został opracowany w 1968 roku przez Degna [69], nie uwzględniał on jednak bezpośrednio prądu pojemnościowego płynącego podczas periodycznego ładowania i rozładowania elektrody pracującej. Model Russella i Newmana [70] z 1987 roku uwzględniał już efekt spadków omowych w układzie, jednak wyniki uzyskane na podstawie tego modelu nie przejawiały wystarczającej zgodności z wynikami eksperymentalnymi, mimo bardziej realistycznego opisu warunków, w których występują oscylacje.

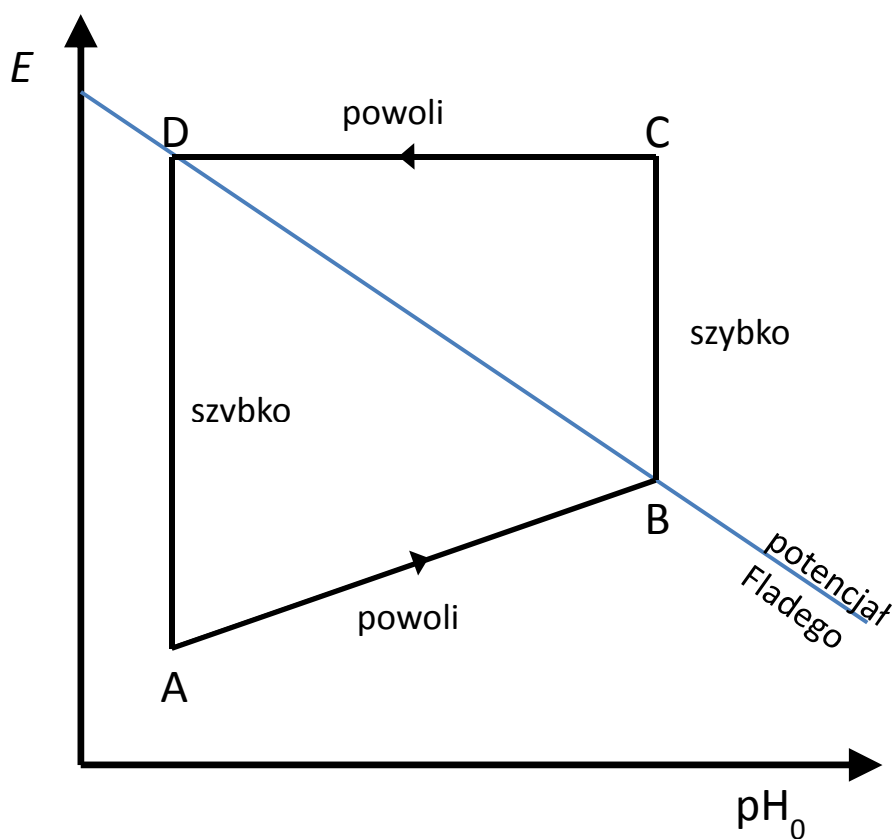
W 1993 roku Koper i Sluyters [71] przedstawili model, który do dziś wykorzystywany jest do symulowania oscylacji w układach opartych na roztwarzaniu i pasywacji elektrod metalicznych (i z którego korzystałem w swojej pracy w Rozdziale 8.7). Jest on rozwinięciem modeli wspomnianych wyżej, a jego celem było jak najdokładniejsze odtworzenie kształtu eksperymentalnych przebiegów natężenia prądu.

Niestabilności w modelu Kopera i Sluytersa są efektem sprzężenia ujemnego oporu różniczkowego (obszaru N-NDR) ze spadkami omowymi wywołanymi oporem roztworu. Chemiczna strona charakterystyki układu obejmuje tworzenie porowatej warstwy soli i warstwy pasywnej tlenku na powierzchni elektrody. W odróżnieniu od modelu Francka-FitzHugha prąd w układzie przenoszony jest nie tylko przez jony  $H^+$ , ale również przez kationy metalu powstające w procesie elektroroztworzenia metalicznej elektrody oraz aniony reszty kwasowej z roztworu.

Podczas elektroroztworzenia elektrod metalicznych typowym kształtem obserwowanych oscylacji są oscylacje relaksacyjne. Wyjaśnienie źródła takiego kształtu oscylacji jest pomocne w zrozumieniu istoty modelu Kopera. W tym celu przydatny będzie portret fazowy skonstruowany na podstawie dwóch zmiennych dynamicznych, jednej szybkiej, którą jest potencjał elektrody  $E$ , drugiej wolnej, którą jest pH roztworu (Rys. 35).

Ukośna niebieska linia na tym rysunku przedstawia zależność potencjału Fladego od pH roztworu, zgodną z równaniem (56). Czarna linia opisuje ewolucję układu w czasie. W

punkcie A potencjał elektrody jest znacząco niższy od potencjału Fladego, elektroda ulega szybkiemu elektroroztwarzaniu, czemu towarzyszy płynący w układzie prąd o stosunkowo dużym natężeniu. Prąd ten przenoszony jest głównie przez jony  $H^+$  i ich ubytek powoduje powolny wzrost pH, w związku z czym stan układu porusza się w prawo. Jednocześnie powstające w wyniku procesu elektroroztwarzania jony  $Fe^{2+}$  wytrącają się na powierzchni elektrody w postaci soli  $FeSO_4$ , zmniejszając szybkość procesu elektroutleniania i obniżając natężenie płynącego prądu, co z kolei obniża spadki omowe w układzie i potencjał elektrody  $E$  staje się bardziej dodatni, przesuwał stan układu w górę wzdłuż osi potencjału z punktu A do punktu B na Rys. 35.

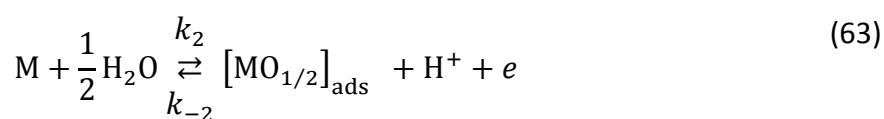


Rys. 35 Schematyczny portret fazowy oscylacyjnego roztwarzania Fe w  $H_2SO_4$ , wyjaśniający relaksacyjny kształt oscylacji. Zmienne: potencjał elektrody ( $E=U-IR_s$ ) i pH roztworu w pobliżu elektrody. Przetłumaczone za zgodą z [50] © 1996 John Wiley&Sons

W punkcie B potencjał elektrody osiąga wartość równą wartości potencjału Fladego. Wraz z postępującą pasywacją powierzchni elektrody natężenie płynącego prądu, a co za tym

idzie - spadki omowe ulegają znaczącemu zmniejszeniu, co wpływa na dalsze zwiększenie potencjału elektrody  $E$ . W ten sposób proces pasywacji staje się autokatalityczny, czyli w układzie pojawia się niezbędna do wystąpienia oscylacji pętla dodatniego sprzężenia zwrotnego. W porównaniu z odcinkiem AB układ podróżuje z punktu B do punktu C bardzo szybko, ponieważ skala czasowa tego procesu wyznaczona jest przez skalę czasową obwodu elektrycznego, w tym pojemność warstwy podwójnej na granicy faz  $\text{Fe}|\text{H}_2\text{SO}_4$ . Jeśli powstająca w procesie pasywacji warstwa tlenku jest cienka (grubość maksimum kilku atomów), jej tworzenie nie wpływa na pH roztworu i odcinek BC na Rys. 35 jest pionowy. Na odcinku CD potencjał elektrody  $E$  znajduje się powyżej potencjału Fladego i prąd płynący w układzie jest stosunkowo niski, dzięki czemu dyfuzja jonów  $\text{H}^+$  w kierunku elektrody jest w stanie przewyższyć migrację tych jonów w przeciwnym kierunku. Kiedy stężenie jonów  $\text{H}^+$  wzrośnie na tyle, aby potencjał Fladego zrównał się z potencjałem elektrody (punkt D na Rys. 35) rozpoczyna się proces depasywacji. Natężenie płynącego prądu wzrasta, wraz z nim rosną spadki omowe i potencjał elektrody ulega obniżeniu, co przyspiesza depasywację elektrody (czyniąc także depasywację procesem autokatalitycznym). Cykl kończy się, kiedy układ powróci do punktu A.

Od strony matematycznej model Kopera opisuje proces elektrotleniania:



przy czym równania (62) i (63) są tożsame z równaniami (54) i (55) dla modelu Francka-FitzHugha. Stałe szybkości  $k_1$ ,  $k_2$  i  $k_{-2}$  zostały przyjęte jako spełniające zależność Butlera-Volmera:

$$k_1 = k_1^0 \exp[(e - e_1^0)/2] \quad (64)$$

$$k_2 = k_2^0 \exp[(e - e_2^0)/2] \quad (65)$$

$$k_{-2} = k_{-2}^0 \exp[(e - e_2^0)/2] \quad (66)$$

gdzie  $e=FE/RT$ , a  $\frac{1}{2}$  to czynnik oznaczający współczynnik przejścia dla bariery aktywacji. Reakcja elektrozotwarzania elektrody metalicznej (62) zachodzi w środowisku całkowicie zdysocjowanego kwasu HA. Wszystkie gradienty (stężenia, potencjału elektrycznego) są przyjęte za równe zero w płaszczyźnie elektrody i niezerowe tylko w kierunku, prostopadłym do powierzchni elektrody, oznaczonym jako współrzędna  $x$ . Jest to równoznaczne z założeniem, że utlenianie zachodzi równomiernie na całej powierzchni elektrody. Warunek elektroobojętności

$$[H^+]_x + [M^+]_x = [A^-]_x \quad (67)$$

jest spełniony w całej objętości roztworu, poza obszarem podwójnej warstwy elektrycznej, której struktura nie jest uwzględniana w tym modelu.

Wszystkie jony uczestniczą w przewodzeniu prądu elektrycznego proporcjonalnie do ich liczb przenoszenia. Łącząc definicje tych liczb z warunkiem elektroobojętności można wyeliminować  $[A^-]$  z równań, otrzymując:

$$t_j(x) = \frac{[j]_x \lambda_j}{[H^+]_x \lambda_{H^+} + [M^+]_x \lambda_{M^+} + [A^-]_x \lambda_{A^-}} = \frac{[j]_x \lambda_j}{[H^+]_x (\lambda_{H^+} + \lambda_{A^-}) + [M^+]_x (\lambda_{M^+} + \lambda_{A^-})} \quad (68)$$

gdzie  $[j]$  opisuje molowe stężenie odpowiedniego jonu o molowym przewodnictwie  $\lambda_j$ . Istotną własnością tego modelu jest sposób uwzględnienia tworzenia porowatej warstwy soli MA osadzającej się na powierzchni elektrody, gdy stężenie jonów  $M^+$  osiąga wartość krytyczną  $[M^+]_{crit}$ , wynikającą z wartości iloczynu rozpuszczalności  $K_{s0}$ :

$$[M^+]_{crit} [A^-]_0 = K_{s0} \quad (69)$$

gdzie  $[A^-]_0$  oznacza stężenie jonów  $A^-$  na granicy faz elektroda/roztwór. Korzystając ponownie z warunku elektroobojętności (67) można wyrazić  $[M^+]_{crit}$  w równoważnej postaci:

$$[M^+]_{crit} = -\frac{1}{2} [H^+]_0 + \left( \frac{1}{4} [H^+]_0^2 + K_{s0} \right)^{1/2} \quad (70)$$

W dalszej konstrukcji swojego modelu Koper i Sluyters przyjęli, że porowata warstwa ma w przybliżeniu takie samo przewodnictwo elektryczne jak roztwór, co pozwala pominąć zmiany wartości oporu roztworu wraz z tworzeniem warstwy soli. Jony  $M^+$  powstające w wyniku

reakcji (62) podróżują poprzez warstwę soli, dopóki nie dotrą do granicy faz: warstwa soli|roztwór. Grubość warstwy soli nie jest uwzględniana w tym modelu. Jeśli lokalne stężenie jonów  $M^+$  przekracza wartość  $M_{crit}$ , jon  $M^+$  zostaje uwięziony w osadzającej się warstwie soli. Jeśli lokalne stężenie jonów  $[M^+] = 0$ , taki jon wędruje w głąb roztworu. Pośrednie wartości są przybliżone liniową zależnością między zmodyfikowaną stałą szybkości procesu utleniania metalu (62) i stosunkiem stężeń  $[M^+]_0/[M^+]_{crit}$ . Stała szybkości  $k_1$  w równaniu (67) zostaje więc zastąpiona zmodyfikowaną stałą szybkości  $k_1^*$

$$k_1^* = k_1 \left[ 1 - \frac{[M^+]_0}{[M^+]_{crit}} \right] \quad (71)$$

gdzie  $0 \leq [M^+]_0 \leq [M^+]_{crit}$ . Ponieważ proces osadzania warstwy soli jest niezależny od potencjału, prowadzi on do wykształcenia prądu granicznego na zależności  $I-E$ .

Kolejnym elementem modelu jest dynamika zmian stopnia pokrycia,  $\theta$ , elektrody warstwą tlenkową podczas oscylacji:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2(1 - \theta) - k_{-2}\theta[H^+] \quad (72)$$

Szybkość zmiany stopnia pokrycia znacząco przewyższa szybkość pozostałych procesów, dlatego możliwe jest zastosowanie przybliżenia stanu stacjonarnego  $d\theta/dt = 0$ . Dzięki temu w dalszych obliczeniach stopień pokrycia elektrody jest traktowany jako natychmiastowo osiągnięty wartość stacjonarną, odpowiadającą aktualnemu potencjałowi i stężeniu jonów  $H^+$  przy powierzchni elektrody.

$$\theta_{ss} = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_{-2}}{k_2}\right)h} \quad (73)$$

Opisywany model zakłada także, że wkład prądu, związanego z tworzeniem pasywnej warstwy tlenkowej, do całkowitego prądu płynącego w układzie jest zaniedbywalny, co jest uzasadnione, jeśli grubość warstwy tlenku powstającej na elektrodzie nie przekracza kilku atomów.

Ze względu na omowe spadki napięcia, podczas oscylacji natężenia prądu elektroda ulega ładowaniu do aktualnej wartości potencjału  $E$ , czemu towarzyszy płynący prąd

pojemnościowy. Profile stężenia jonów  $M^+$  i  $H^+$  są zlinearyzowane, co odpowiada koncepcji Nernstowskiej warstwy dyfuzyjnej o przyjętej stałej grubości  $\delta$ .

Od strony matematycznej powyższy model Kopera i Sluytersa stanowią trzy równania różniczkowe zwyczajne, opisujące dynamikę zmian bezwymiarowego potencjału  $e$  anody, stężenia  $h$  jonów  $H^+$  przy powierzchni elektrody i stężenia  $u$  jonów  $M^+$  przy powierzchni elektrody.

$$\frac{de}{d\tau} = \frac{v - e}{r} - qk_1^*(1 - \theta) \quad (74)$$

$$\frac{dh}{d\tau} = d(h_b - h) - t_h d^{1/2} \left( \frac{v - e}{rq} \right) \quad (75)$$

$$\frac{du}{d\tau} = -\alpha du + d^{1/2}(1 - \theta)k_1^* - t_u d^{1/2} \left( \frac{v - e}{rq} \right) \quad (76)$$

gdzie:  $d = A/\delta^2$ ,  $\delta$  oznacza grubość warstwy dyfuzyjnej,  $\tau = 2Dt/A$ ,  $v = FU/RT$ ,  $r = 2DC_d R_S$ ,  $q = F^2 A^{1/2}$ ,  $h_b = [H^+]_{\text{bulk}}$  to stężenie jonów  $H^+$  w głębi roztworu oraz:

$$\alpha = \frac{D_{M^+}}{D_{H^+}} = \frac{\lambda_{M^+}}{\lambda_{H^+}} = \frac{\lambda_{A^-}}{\lambda_{H^+}} \quad (77)$$

$$t_h = \frac{h}{h(1 + \alpha) + 2\alpha u} \quad (78)$$

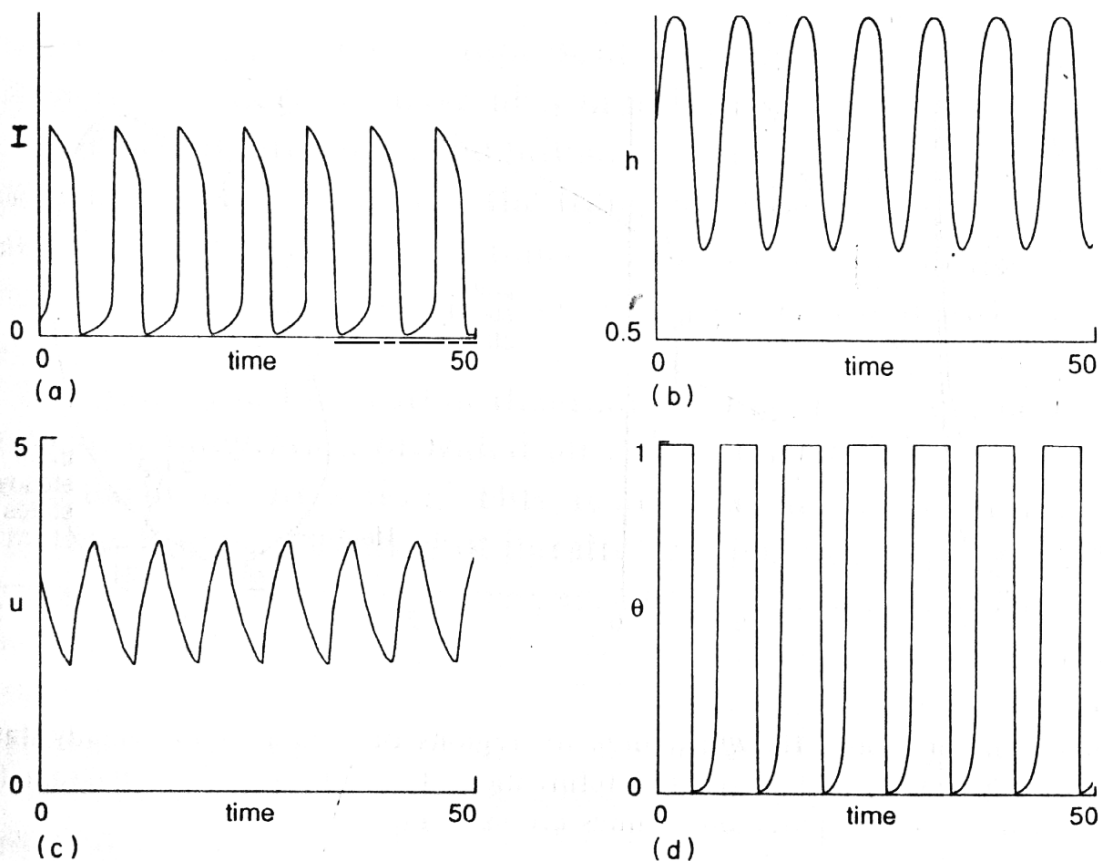
$$t_u = \frac{u}{h(1 + \alpha) + 2\alpha u} \quad (79)$$

$$k_1^* = k_1 \left( 1 - \frac{u}{u_c} \right) \quad (80)$$

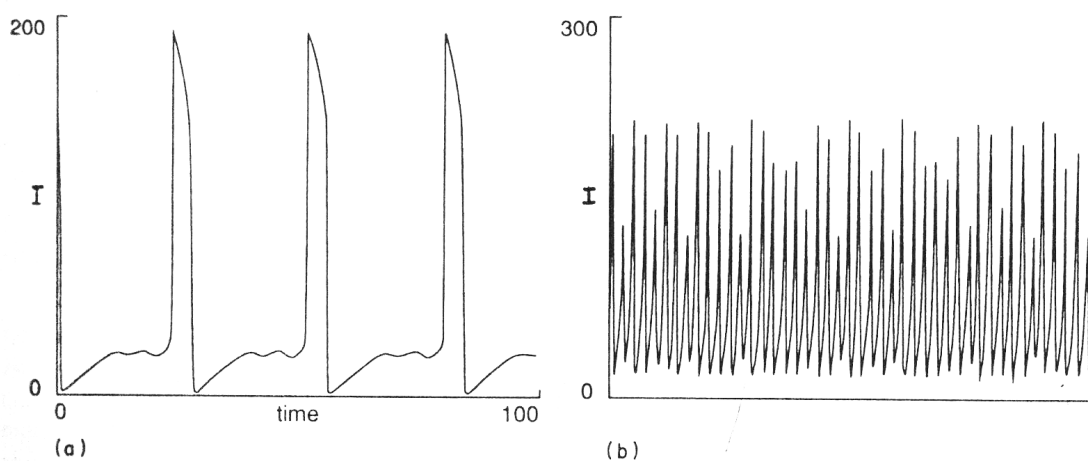
$$u_c = -\frac{1}{2}h + \left( \frac{1}{4}h^2 - K_{s0} \right)^{1/2} \quad (81)$$

Model Kopera i Sluytersa pozwala uzyskać nie tylko proste, periodyczne oscylacje, pokazane na Rys. 36, ale również oscylacje mieszane (nisko- i wysoko- amplitudowe, MMO – *mixed mode oscillations*) oraz oscylacje aperiodyczne (chaotyczne), pokazane na Rys. 37.





Rys. 36 Proste oscylacyjne zmiany w czasie stanu układu opisanego modelem Kopera i Sluytersa (a) zmiany natężenia prądu, (b) zmiany  $h$  (stężenia jonów wodorowych), (c) zmiany  $u$  (stężenia kationów metalu), (d) zmiany  $\theta$  (stopnia pokrycia elektrody nieprzewodzącą warstwą tlenku). Przedrukowane za zgodą z [71] ©1993 Elsevier



Rys. 37 Złożone oscylacyjne zmiany natężenia prądu w układzie opisanym modelem Kopera i Sluytersa (a) periodyczne oscylacje złożone (MMO – Mixed Mode Oscillation), (b) oscylacje chaotyczne. [71] ©1993 Elsevier

Zdaniem Kopera i Sluytersa model ten jest dość ogólnym sposobem opisu podstawowych własności dynamicznych układów elektrochemicznych, w których ma miejsce elektroutlenianie elektrod metalicznych z tworzeniem na powierzchni pasywnej warstwy tlenkowej i warstwy soli. Model ten umożliwia uzyskanie różnych rodzajów oscylacji, zastosowane uproszczenia uniemożliwiają jednak uzyskanie pełnej zgodności pomiędzy obserwowanymi i symulowanymi przebiegami  $I-t$ . Również uzyskanie bistabilności (histerezy) obserwowanej podczas elektroutleniania elektrody żelaznej w warunkach cyklicznej zmiany potencjału w obszarze ujemnego oporu różniczkowego nie było możliwe na podstawie powyższego modelu. Dodatkowo model ten zakłada homogeniczne zachowanie elektrody na całej jej powierzchni. Powyższe uproszczenia stanowią jednak równocześnie o przydatności modelu Kopera i Sluytersa – jego względna prostota i łatwość modyfikacji czynią z niego bowiem dobry punkt wyjścia do konstrukcji kolejnych modeli, uwzględniających charakterystykę innych układów elektrochemicznych

### III. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

#### 5. Cel pracy i zakres badań

Celem mojej rozprawy doktorskiej jest pogłębienie wiedzy na temat możliwych źródeł powstawania i roli NDR w niestabilnościach elektrochemicznych występujących w dwóch zasadniczo odmiennych procesach elektrochemicznych. Jednym z nich jest elektroredukcja jonów rtęci na metalicznej katodzie rtęciowej, czemu towarzyszą ruchy konwekcyjne granicy faz: elektroda/roztwór, a zależność ich natężenia od potencjału elektrody wytwarza obszar ujemnego oporu różniczkowego. Drugi z badanych procesów to anodowe roztwarzanie elektrody wanadowej w różnych środowiskach, także charakteryzujące się ujemnym oporem różniczkowym, ale o innym pochodzeniu chemicznym, wykazujące złożone zachowania dynamiczne.

Cele badań pierwszego z tych układów były następujące:

1. Określenie zakresu parametrów występowania komórek konwekcyjnych podczas elektroredukcji jonów rtęci na elektrodzie rtęciowej.
2. Skonstruowanie układu elektrochemicznego będącego analogiem pulsującego serca rtęciowego wykazującego oscylacje natężenia prądu podczas elektroredukcji jonów rtęci na katodzie rtęciowej.
3. Ocena możliwości wystąpienia bistabilności podczas elektroredukcji jonów rtęci na elektrodzie rtęciowej oraz galwanostatycznych oscylacji potencjału w powyższym układzie.
4. Skonstruowanie teoretycznego modelu opisującego redukcję jonów rtęci na elektrodzie rtęciowej i analiza jego stabilności ze względu na zjawiska konwekcyjne.

Cele badań drugiego układu przedstawiały się następująco:

5. Określenie zakresu parametrów, dla którego występują oscylacje podczas elektroroztwarzania elektrody wanadowej w środowisku kwasu fosforowego(V).
6. Określenie wpływu parametrów (temperatura, stężenie kwasu fosforowego, dodatkowy opór szeregowy) na charakterystykę oscylacji
7. Analiza charakterystyki impedancyjnej układu  $V|H_3PO_4$

8. Porównanie charakteru dynamicznych niestabilności (oscylacji i bistabilności) podczas elektrozotwarzania elektrody wanadowej w środowisku innych kwasów – kwasu siarkowego(VI), azotowego(V), chlorowego(VII) i trifluorooctowego, z oceną możliwości dokonania ewentualnych uogólnień.
9. Konstrukcja teoretycznego modelu opisującego dynamiczne niestabilności w roztwarzaniu elektrody wanadowej w środowisku kwasu fosforowego oraz analiza stabilności takiego układu.

## **6. Odczynniki i aparatura**

### **6.1. Eksperymenty z użyciem elektrody rtęciowej**

#### **6.1.1. Odczynniki**

Wszystkie roztwory zostały przygotowane przy użyciu trzykrotnie destylowanej wody, oczyszczonej dodatkowo przez filtr Millipore. Przed każdym pomiarem elektrochemicznym badane roztwory odtleniałem poprzez przepuszczanie przez nie argonu (N 5.0 BOC) przez 3 do 5 minut. Kwas azotowy(V) cz.d.a. (POCh), KCl cz.d.a. (POCh) i rtęć (99,5% Hg, POCh) stosowałem bez dodatkowego oczyszczania. Roztwór  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  w  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  przygotowywałem na dwa sposoby: z komercyjnie dostępnego  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  (cz.d.a.) lub rozpuszczając odpowiednią ilość metalicznej rtęci w nadmiarze stężonego kwasu azotowego(V) i rozcieńczając powstały roztwór do odpowiedniej objętości. Stężenie jonów  $\text{Hg}^{2+}$  w tak otrzymanym roztworze wyznaczałem miareczkując go roztworem  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , a stężenie kwasu azotowego na podstawie pomiaru pH używając pehametru N5172 (Teleko, Wrocław). Roztwór  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  przygotowałem wytrąsając roztwór  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  z metaliczną rtęcią przez 24 godziny za pomocą mechanicznej wytrząsarki. W związku z zachodzącym wtedy synproporcjonowaniem  $\text{Hg}(\text{II})$  i  $\text{Hg}(0)$ , stosunek stężeń jonów  $\text{Hg}(\text{II})$  i  $\text{Hg}(\text{I})$

asymptotycznie osiągał wartość wyznaczoną przez stałą równowagi  $K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}]$ . W literaturze można znaleźć wiele oszacowań wartości tej stałej, zawierających się w przedziale pomiędzy 98,8[72] a 163,9[73]. W warunkach zbliżonych do tych, w których prowadziłem eksperymenty (moc jonowa rzędu  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) wartość stężeniowej stałej równowagi reakcji synproporcjonowania jest szacowana pomiędzy wartościami 106 i 120 [74].

### 6.1.2. Aparatura

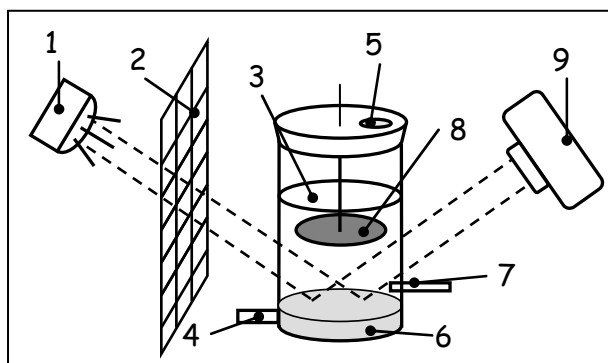
Pomiary chronoamperometryczne i chronowoltamperometryczne wykonałem za pomocą potencjostatu EG&G/PAR mod. 273. Do stałoprądowych pomiarów polarograficznych wykorzystałem zestaw pomiarowy *Electrochemical Workstation* mod. 600B (CH Instruments). Potencjał elektrody pracującej był mierzony względem elektrod odniesienia: nasyconej elektrody kalomelowej (SCE) lub  $\text{Ag}|\text{AgCl}|0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ . Podane w tej pracy wartości potencjału elektrody są odniesione do elektrody kalomelowej, o ile nie zostało podane inaczej.

Dodatkowy opór szeregowy  $R_d$ , włączany do obwodu elektrycznego między gniazdem elektrody pracującej potencjostatu i tą elektrodą w celu osiągnięcia warunków utraty stabilności przez układ, zapewniany był przez opornik dekadowy RU-71 (Urania), o maksymalnej rozdzielczości  $0,1 \Omega$ . Całkowite napięcie przyłożone pomiędzy elektrodami oznaczam dalej literą  $U$ , a spadek potencjału na granicy faz elektroda pracująca/roztwór, mniejszy od  $U$  o wielkość spadków omowych  $IR_s$  oznaczam symbolem  $E$ , przy czym  $E = U - IR_s$ .

Stosowałem naczynka elektrochemiczne o różnej konstrukcji, zależnie od celów danego eksperymentu:

(i) podczas eksperymentów mających na celu wizualizację kształtu konwekcyjnych ruchów rtęci, wykorzystywałem naczynko własnej konstrukcji, wzorowane na schemacie opisanym w [29]. Konwekcyjny ruch rtęci rejestrowałem na dwa sposoby. Pierwszy, analogiczny do podanego w [29], szczególnie przydatny do obserwacji kształtu struktur konwekcyjnych, polegał na rejestrowaniu rozmieszczenia drobinek sproszkowanego węgla drzewnego (ze skorup orzechów kokosowych), pokrywającego powierzchnię elektrody rtęciowej. Druga,

opracowana przeze mnie, metoda pozwalała z dużą dokładnością wykryć każdy (zarówno pochodzący od procesów samoorganizacji, jak i ewentualnie z czynników zewnętrznych) ruch powierzchni rtęci (Rys. 38). Metoda ta opierała się na obserwacji zniekształceń odbitego od powierzchni metalicznej rtęci obrazu kwadratowej siatki.



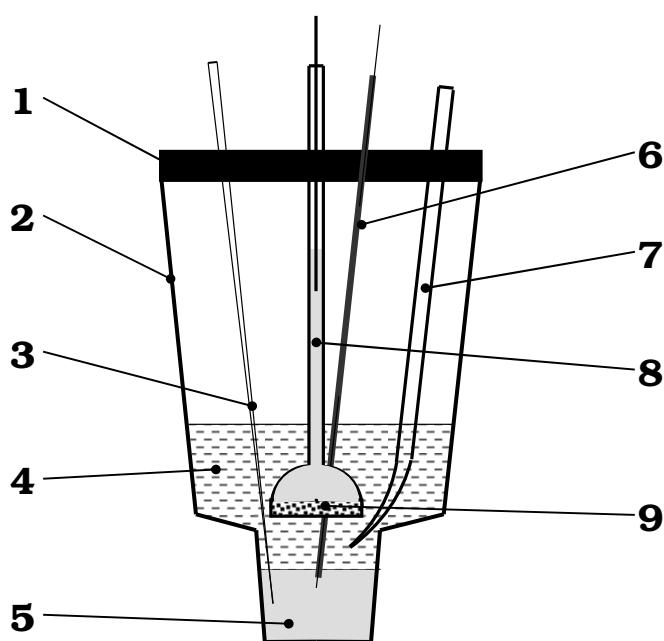
Rys. 38 Schemat układu optycznego wykorzystywanego do wykrywania konwekcyjnych ruchów powierzchni rtęci w warunkach reakcji elektrochemicznej przebiegającej na jej powierzchni: (1) źródło światła, (2) cienki matowy arkusz papieru z nadrukowaną siatką, (3) badany roztwór, (4) wlot argonu, (5) odprowadzenie argonu, (6) elektroda pracująca (warstwa rtęci), odbijająca obraz siatki w stronę obiektywu aparatu fotograficznego, (7) elektroda odniesienia (SCE), (8) przeciwelektroda (blaszka platynowa), (9) cyfrowy aparat fotograficzny [1]

W przypadku obu metod wizualizacji konwekcji do rejestracji obrazów użyłem cyfrowego aparatu fotograficznego Canon Powershot S50.

(ii) w eksperymentach służących poszukiwaniu i badaniu bistabilności oraz oscylacji w procesie redukcji jonów rtęci, dla uniknięcia zakłócających te zachowania gwałtownych, turbulentnych ruchów dużej powierzchni metalicznej rtęci jako materiału elektrodowego, stosowałem inne, także skonstruowane przeze mnie naczynko, o znacznie mniejszej powierzchni pracującej elektrody Hg. Schemat tego układu pomiarowego przedstawia Rys. 39.

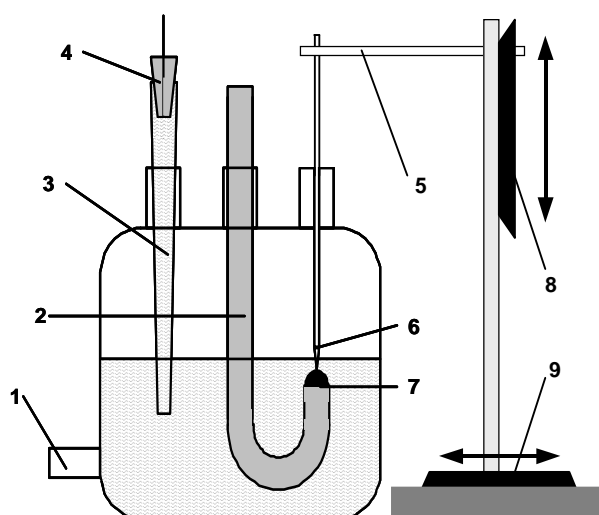
Jak wynika z konstrukcji reaktora przedstawionego na Rys. 39, pomiary prowadzone były w standardowym układzie trójelektrodowym, w którym znaczna część oporu roztworu jest skompensowana. Budowa reaktora sprawia, że redukcji jonów rtęci na katodzie z metalicznej rtęci towarzyszy utlenianie rtęciowej anody i produkcja równoważnej ilości jonów rtęci na przeciwelektrodzie. Jony te dyfundują i migrują przez szklany spiek, by następnie uzupełnić

roztwór zubożony w nie przez redukcję zachodzącą na katodzie. W ten sposób, tak długo dopóki rtęć jest obecna po drugiej stronie spieku szklanego, taki reaktor stanowi swoisty elektrochemiczny odpowiednik reaktora przepływowego dla układów homogenicznych. W rzeczywistości możliwy do uzyskania jest jedynie stan kwazistacjonarny, ponieważ reaktor nie jest idealnie symetryczny wzdłuż osi pionowej i roztwór pomiędzy elektrodami może wymieniać jony rtęci z obszarami bocznymi. Dodatkowo transport jonów jest poważnie zakłócany przez szklany spiek, wprowadzający pewien dodatkowy opór elektryczny oraz powodujący opóźnienie w dopływie jonów rtęci do roztworu. Ponadto, dla dostatecznie ujemnych potencjałów, nie tylko jony  $\text{Hg(II)}$  i  $\text{Hg(I)}$  ulegają redukcji, ale również jony  $\text{H}^+$ , co prowadzi do większej anodowej produkcji jonów rtęci niż wynosi ich katodowa konsumpcja.



Rys. 39 Schemat układu pomiarowego przeznaczonego do rejestracji bistabilności i oscylacji towarzyszących elektrochemicznym reakcjom jonów rtęci na elektrodzie rtęciowej: (1) szczelna teflonowa pokrywka naczynka elektrochemicznego; (2) naczynko elektrochemiczne; (3) ruchome doprowadzenie argonu, pozwalające na jego wprowadzenie zarówno do warstwy rtęci (5), do badanego roztworu (4), jak i do atmosfery ponad badanym roztworem; (4) badany roztwór; (5) warstwa rtęci o powierzchni  $3,30 \pm 0,15 \text{ cm}^2$  (w zależności od grubości warstwy rtęci); (6) stalowy kontakt z warstwą rtęci (zatopiony w szkłe); (7) klucz elektrolityczny (wypełniony roztworem  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) połączony z pominiętą na rysunku elektrodą odniesienia; (8) przeciwelektroda składająca się z warstwy rtęci oddzielonej od roztworu przez spiek szklany (lejek Schotta) [1]

(iii) w eksperymentach, których celem było poszukiwanie oscylacji o mechanizmie analogicznym do pulsującego serca rtęciowego, stosowałem układ z Rys. 40.



Rys. 40 Schemat układu do rejestracji konwekcyjnej wersji „pulsującego serca rtęciowego” opartego na elektroredukcji jonów  $\text{Hg}^{2+}$  na hemisferycznej elektrodzie rtęciowej. (1) Wlot argonu (odprowadzenie argonu nie jest pokazane na schemacie), (2) szklana podstawka dla kroplowej elektrody rtęciowej ( $\phi = 3,9 \text{ mm}$ ), (7) kropla rtęci, (3) klucz elektrolityczny napełniony roztworem  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , (4) elektroda odniesienia  $\text{Ag}|\text{AgCl}|0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ , (5) ramię łączące zaostriżony pręt stalowy lub wolframowy (6) z zewnętrznym układem silników krokowych, (8, 9) ruchome elementy poruszane przez silniki krokowe w kierunku pionowym (8) i poziomym (9) z dokładnością do  $\pm 1 \text{ } \mu\text{m}$ . Silniki krokowe były częścią sterowanego komputerowo mechanicznego modułu mikroskopu elektronicznego SECM (produkowanego przez Sensolytics, Niemcy). Dla uproszczenia na schemacie pominąłem platynową przeciwelektrodę, umieszczoną blisko kropli rtęci oraz mechanizm umożliwiający sterowanie ramieniem (5) w kierunku prostopadłym do płaszczyzny rysunku [1]

## 6.2. Eksperymenty z użyciem elektrody wanadowej

### 6.2.1. Odczynniki

Elektroda pracująca została wykonana z metalicznego wanadu o stopniu czystości 99,7% (Sigma-Aldrich). Do przygotowania roztworów kwasów o odpowiednim stężeniu wykorzystywałem następujące stężone roztwory (preparaty handlowe): 85% kwas fosforowy(V) cz.d.a. (Chempur), 95% kwas siarkowy(VI) cz.d.a. (Chempur), 65% kwas



azotowy cz.d.a. (POCh), 70% kwas chlorowy(VII) (POCh), 99,2% kwas trifluorooctowy cz.d.a. (Reachim), 100% kwas octowy cz.d.a. (POCh), 36% kwas chlorowodorowy cz.d.a. (Chempur). Wszystkie roztwory sporządzałem z użyciem trzykrotnie destylowanej wody, dejonizowanej w ostatnim etapie przy użyciu filtra Millipore. Roztwory nie musiały być w tym przypadku odtleniane, ponieważ tlen rozpuszczony w wodzie nie ulegał w badanym zakresie potencjałów reakcjom elektrochemicznym i nie zakłócał elektroutleniania wanadu w widocznym stopniu.

### **6.2.2. Aparatura**

Wszystkie pomiary elektrochemiczne wykonałem w standardowym układzie trójelektrodowym. Jako pracująca elektroda stacjonarna został wykorzystany drut wanadowy o średnicy 1 mm, zanurzony w roztworze na głębokość 1 mm. Elektroda do pomiarów na wirującej elektrodzie dyskowej (mod. 636, ser. 01103, wyprodukowanej przez Pine Instrument Company, USA) została wykonana z wanadowego pręta (o średnicy 2,7 lub 6 mm) lub z drutu wanadowego o średnicy 1 mm, osadzonego w teflonowej powłoce. Przed pomiarem powierzchnia każdej elektrody wanadowej była polerowana zwilżonym papierem ściernym o grubości od 400 poczynając, na 2500 kończąc, po czym była przemywana trzykrotnie destylowaną wodą, dejonizowaną przy użyciu filtrów Millipore. W przypadku elektrody osadzonej w teflonowej osłonie, ubytki wanadu, postępujące w wyniku jego roztwarzania w trakcie pomiaru, wymagały regularnego usuwania nadmiaru teflonu, aby powierzchnie wanadu i teflonu znajdowały się na tym samym poziomie dla zachowania tej samej geometrii transportu.

Jako elektrody odniesienia używałem nasyconej elektrody kalomelowej, która z badanym roztworem była połączona poprzez klucz elektrolityczny ze spiekami szklanym wypełniony roztworem o takim samym składzie jak badany.

Potencjodynamiczne i potencjostatyczne pomiary zostały wykonane z użyciem potencjostatu CHI 660b firmy CH Instruments, Inc., USA, w termostatowanym naczynku elektrochemicznym, w którym temperatura kontrolowana była za pomocą ultratermostatu MLW typ MK70.

Pomiary metodą dynamicznej spektroskopii impedancyjnej zostały wykonane przy użyciu zestawu skonstruowanego w Zakładzie Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materialowej Politechniki Gdańskiej. Do równoczesnego generowania sygnału zmiennoprądowego i do pomiaru narzuconego potencjału i odpowiedzi prądowej został zastosowany przetwornik cyfrowo-analogowy PCI-6120 produkcji *National Instruments Ltd.* oraz potencjostat KGLstat v.2.1. Sygnałem zakłócającym była paczka sinusoid potencjału o częstotliwościach w zakresie od 140 kHz do 7 Hz. Częstość próbkowania wynosiła 400 kHz, a szerokość okna zbierania sygnału wynosiła 10 ms.

Zdjęcia SEM zostały wykonane z użyciem mikroskopu LEO 435 VP (Niemcy), sterowanego przez oprogramowanie producenta za pomocą komputera PC.

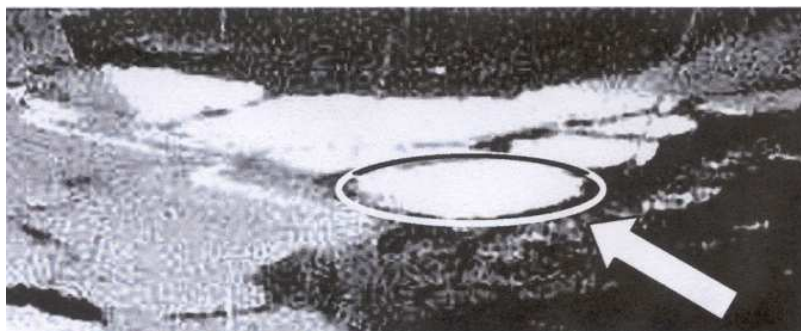
Obliczenia numeryczne zostały wykonane za pomocą programu własnoręcznie napisanego w języku Turbo Pascal, zawierającego procedurę *RungeKutta4system* autorstwa A. Marciniaka, wykorzystującą algorytm Rungego – Kuty czwartego rzędu z automatycznie dostosowywanym krokiem czasowym. Do analizy modeli teoretycznych za pomocą izoklin głównych stosowałem specjalistyczny program XPP-AUT v 5.99 [75]

## **7. Badania konwekcyjnych niestabilności w procesach redukcji jonów rtęci na elektrodzie rtęciowej**

### **7.1. Badanie warunków powstawania komórek konwekcyjnych**

W pierwszym etapie badań, moim celem było potwierdzenie wcześniejszych doniesień literaturowych [29], iż podczas elektroredukcji jonów rtęci na elektrodzie rtęciowej pojawiają się przejściowo komórki konwekcyjne, uwidocznione przez rozkład drobnych cząstek węgla

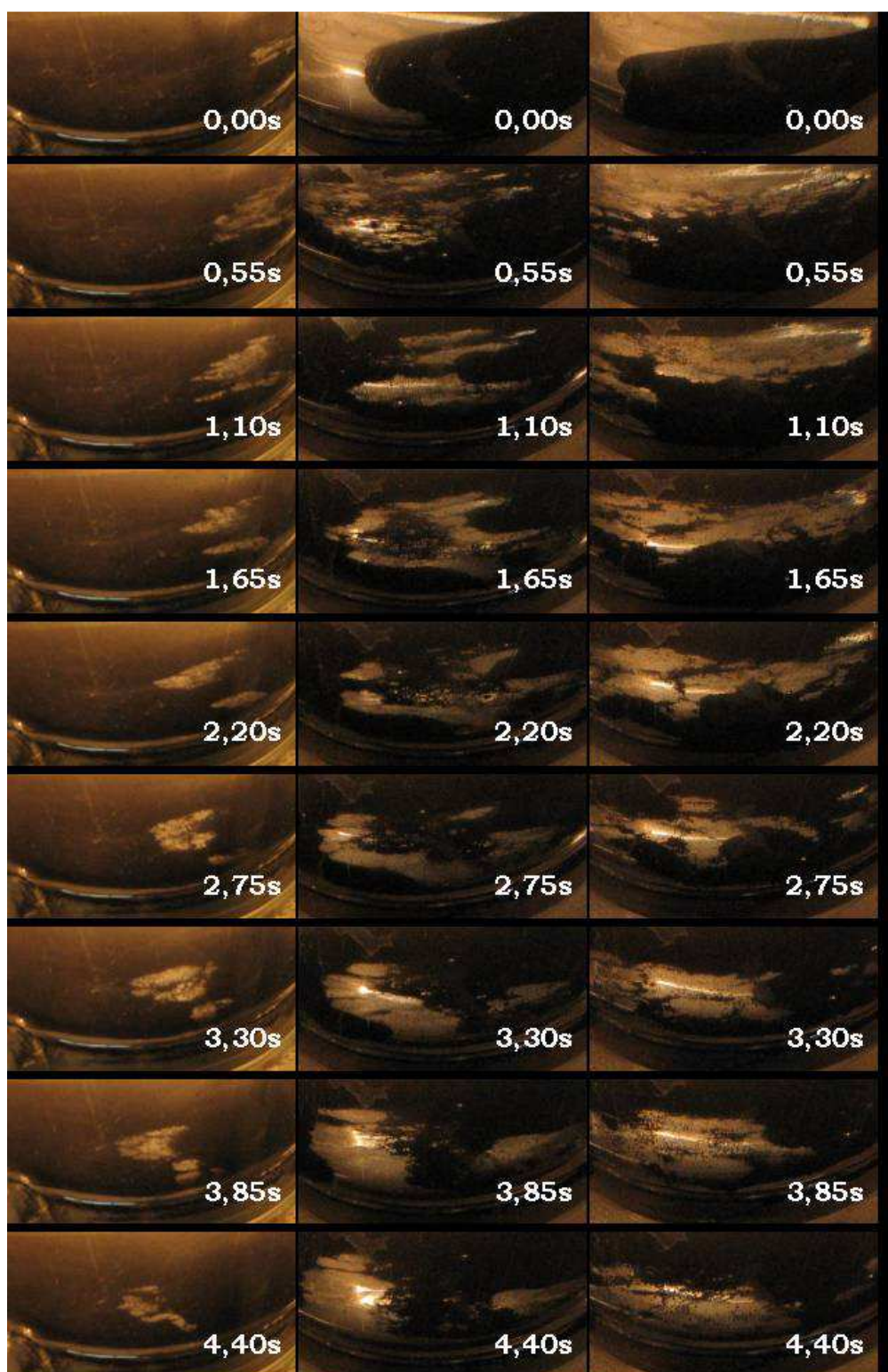
na jej powierzchni. W tym celu wykorzystałem reaktor z Rys. 38 (z warstwą sproszkowanego węgla na powierzchni i bez elementu nr 2 z Rys. 38). Na Rys. 41 pokazałem wygląd uzyskanych przeze mnie komórek konwekcyjnych.



*Rys. 41 Przykładowy zestaw komórek konwekcyjnych obserwowanych w naczynku z Rys. 38. Rtęć unosząca się z głębi warstwy odśłania jej powierzchnię (jasne obszary) przenosząc sproszkowany węgiel drzewny (ciemne obszary) na zewnątrz komórki konwekcyjnej. Strzałka wskazuje miejsce (zaznaczone owalem) pojedynczej komórki konwekcyjnej. Skład roztworu:  $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  w  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ . Potencjał elektrody rtęciowej  $+0,3 \text{ V}$  względem SCE, zdjęcie wykonane około 0,5 sekundy po przyłożeniu potencjału [I]*

Komórki konwekcyjne obserwowałem w zakresie potencjałów od  $-0,1 \text{ V}$  do  $+0,35 \text{ V}$  względem nasyconej elektrody kalomelowej, jednak uzyskane obrazy różniły się znacząco w poszczególnych pomiarach, co pokazuje Rys. 42.

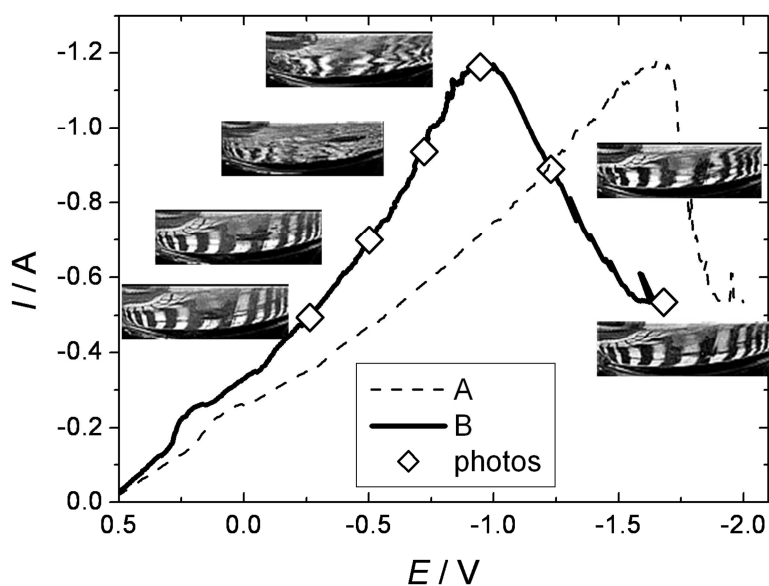
Prawdopodobnie w związku z dużą intensywnością ruchów rtęci, przybierających szybko charakter turbulentny, powstające struktury są niestabilne, a ich rozmiar i układ w dużej mierze przypadkowy, czyli wykazujący niepowtarzalność w kolejnych eksperymentach. W związku z tym, w dalszych badaniach skupiłem się na badaniu zakresu potencjału, w którym występują same tylko ruchy powierzchni rtęci bez analizy dokładnego kształtu zmieniających się w czasie struktur, do czego wykorzystałem zestaw pokazany na Rys. 38. Wyniki tych badań opisane są w kolejnych podrozdziałach.



Rys. 42 Różne kształty komórek konwekcyjnych powstających przy potencjale katody rtęciowej  $+0,05\text{ V vs. SCE}$ . Warstwa rtęci pokryta sproszkowanym węglem drzewnym. Roztwór zawiera początkowo około  $1\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  jonów  $\text{Hg}_2^{2+}$  w równowadze z jonami  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{Hg}$ .

### 7.1.1. Wpływ potencjału elektrody Hg na pojawianie się ruchów konwekcyjnych powierzchni rtęci

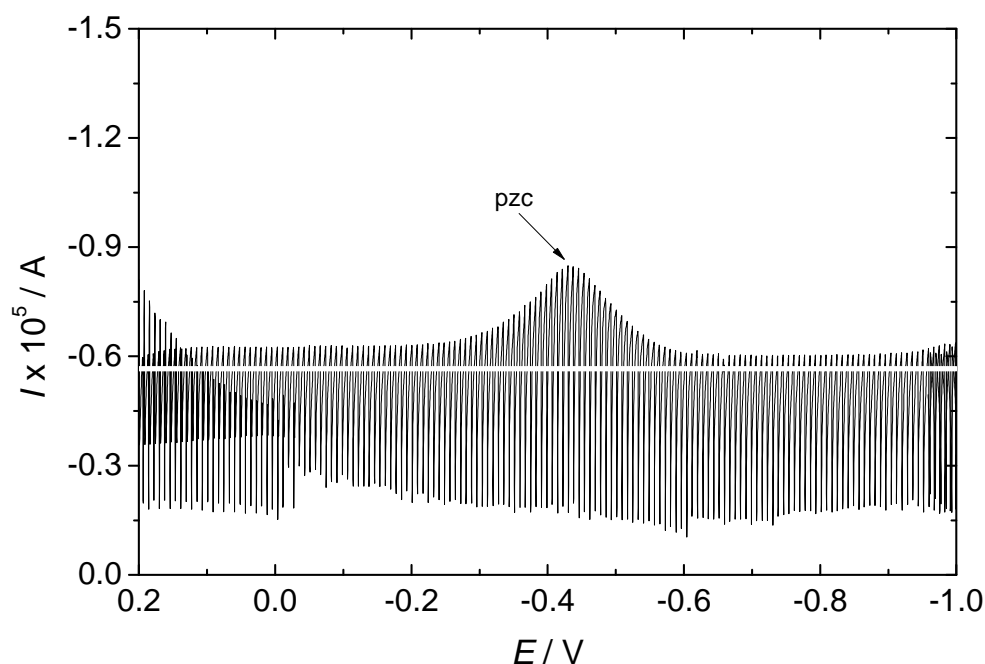
Wpływ potencjału elektrody badałem dla układu  $\text{Hg}|\text{Hg}_2^{2+}$ , w celu uniknięcia komplikującej charakterystykę układu reakcji synproporcjonowania  $\text{Hg}(0)+\text{Hg}(\text{II})$ . Dla takiego układu, sam kształt zależności  $I-E$  zarejestrowanej w trakcie liniowej zmiany potencjału (Rys. 43) jest zasadniczo zbliżony do typowego obrazu chronowoltamperometrycznego, jednak w związku z występowaniem konwekcji prąd pikowy jest znacząco wyższy (około 13-krotnie) niż obliczony z równania Randlesa-Ševčika [76] dla procesu kontrolowanego wyłącznie szybkością dyfuzji. Tak więc wzrost prądu w kierunku wartości maksymalnej spowodowany jest m.in. wzrastającą z ujemnym potencjałem szybkością konwekcji. Po przekroczeniu prądu pikowego, dla coraz bardziej ujemnych potencjałów intensywność konwekcji staje się coraz mniejsza, a w końcu konwekcja ulega zatrzymaniu, w wyniku czego prąd redukcji znacznie maleje. Chociaż opór omowy roztworu  $R_s$  jest niewielki (około  $0,6\ \Omega$ ), to jednak stosunkowo duży prąd płynący w trakcie pomiaru, szczególnie w obecności konwekcji, powoduje istotne spadki omowe, które znacząco wpływają na przebieg zależności  $I-E$ . Dla skorygowania tego efektu, przesunąłem wykres oryginalnej zależności  $I-E$  wzdłuż osi potencjału o wartości równe aktualnym iloczynom  $IR_s$ . Rys. 43 przedstawia zarówno oryginalny, jak i skorygowany o spadki omowe przebieg  $I-E$ . Dla wybranych punktów umieściłem też zdjęcia przedstawiające powierzchnię rtęci, zarejestrowane zgodnie z konstrukcją układu przedstawionego na Rys. 38. Zdjęcia te dowodzą, że w warunkach eksperymentu intensywne ruchy konwekcyjne, obserwowane poprzez stopień deformacji obrazu odbitego od powierzchni rtęci, są istotnie powiązane z rosnącym prądem, a maksimum intensywności tych ruchów osiągnięte jest wcześniej niż wykształca się pik prądu. Wraz ze zmniejszającym się stopniem deformacji powierzchni rtęci, maleje również natężenie płynącego prądu. Powierzchnia rtęci, z powodu swojej dużej bezwładności, nie zatrzymuje się natychmiast i kontynuuje ruch przez pewien czas nawet po ustaniu siły napędzającej konwekcję.



Rys. 43 Korelacja chronowoltamperometrycznej zależności  $I$ - $E$  z intensywnością konwekcyjnych ruchów powierzchni rtęci przed (krzywa A, - - -) i po (krzywa B, —) podstawowej korekcji o spadku omowe. Skład roztworu:  $12,8 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$  w kontakcie z warstwą rtęci o powierzchni  $18 \text{ cm}^2$ , polaryzowaną względem SCE. Najbardziej intensywny ruch powierzchni rtęci, na co wskazuje największa deformacja odbitej od powierzchni rtęci siatki, występował na wznoszącej się części piku katodowego, blisko maksimum prądu (dla potencjału  $E = -0,75 \text{ V}$ ) [1]

Dokładna analiza Rys. 43 pokazuje, że w obszarze potencjałów, dla którego obserwowałem owalne komórki konwekcyjne z Rys. 41, następują jedynie nieznaczne ruchy powierzchni rtęci. Dla potencjałów bardziej ujemnych powierzchnia rtęci podlega gwałtownym turbulentnym ruchom znacząco deformującym powierzchnię rtęci.

Dla dalszych rozważań korzystne jest porównanie zakresu potencjałów piku na krzywej  $I$ - $E$  z Rys. 43 z potencjałem zerowego ładunku (pzc) elektrody rtęciowej w kontakcie z roztworem zawierającym zarówno jony  $\text{Hg}^{2+}$ , jak i  $\text{Hg}_2^{2+}$  (w różnych proporcjach). W celu przybliżonego wyznaczenia tego potencjału wykorzystałem fakt, że tego typu maksimum polarograficzne występuje dla potencjałów bliskich potencjałowi zerowego ładunku [76]. Rys. 44 pokazuje, że maksimum polarograficzne drugiego rodzaju powstaje blisko potencjału  $-0,43 \text{ V}$  (vs. SCE), którą to wartość przyjąłem zatem jako przybliżony potencjał zerowego ładunku.



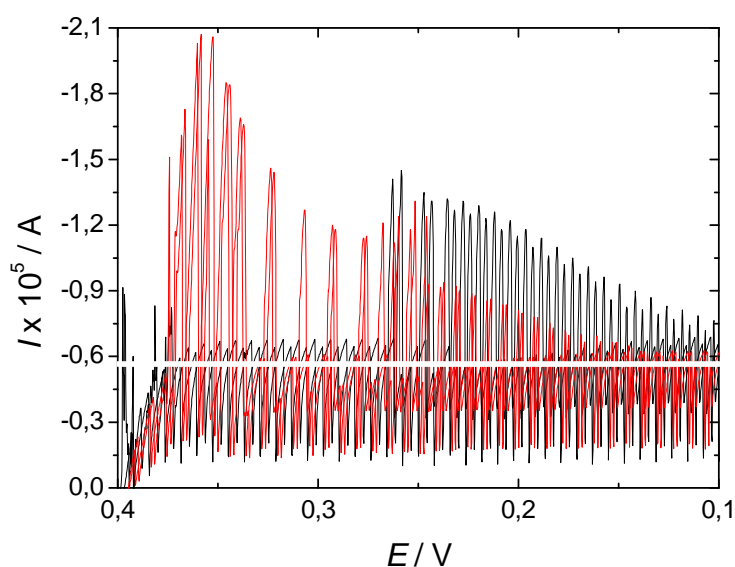
Rys. 44 Sposób wyznaczania potencjału zerowego ładunku metalicznej rtęci w kontakcie z roztworem zawierającym jony  $\text{Hg}^{2+}$ . Na plateau fali polarograficznej redukcji jonów  $\text{Hg}^{2+}$  na kapiącej elektrodzie rtęciowej występuje maksimum polarograficzne drugiego rodzaju (w zakresie od około -0,30 V do -0,55 V) oraz maksimum polarograficzne pierwszego rodzaju (zanikające blisko potencjału +0,1 V). Potencjał zerowego ładunku, wiązany z położeniem maksimum polarograficznego drugiego rodzaju, został oszacowany jako równy -0,43 V (vs. SCE). Roztwór:  $1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$  jako elektrolit podstawowy. Parametry kapiącej elektrody rtęciowej: czas życia  $t_1 = 4 \text{ s}$ , szybkość wypływu rtęci  $m = 0,575 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ . Biała, ciągła pozioma linia wskazuje teoretyczny prąd dyfuzyjny obliczony z równania Ilkoviča dla liczby elektronów  $n=2$  i współczynnika dyfuzji  $D_{\text{Hg(II)}} = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [77]. W związku z trwającym około 3 minuty odtlenianiem przez przepuszczenie argonu, wywołującym mieszanie roztworu, część jonów  $\text{Hg(II)}$  uległa synproporcjonowaniu z  $\text{Hg(0)}$  tworząc jony  $\text{Hg(I)}$ . Oscylacje prądu są w tym przypadku efektem kapania kropli rtęci, nie są natomiast wywołane własną dynamiczną niestabilnością układu elektrochemicznego [1]

Porównanie jego wartości z zakresem potencjałów konwekcyjnego ruchu powierzchni rtęci z Rys. 41 (+0,3 V) i Rys. 43 dowodzi, że konwekcyjny ruch powierzchni rtęci może występować po obu stronach potencjału zerowego ładunku, ale zorganizowane komórki konwekcyjne powstają tylko przy potencjałach mniej ujemnych niż potencjał zerowego ładunku.



### 7.1.2. Wpływ reakcji synproporcjonowania $\text{Hg}(0)$ i $\text{Hg}(\text{II})$ na intensywność ruchów konwekcyjnych powierzchni rtęci

Ze względu na to, że opisany w publikacji [29] roztwór zawierał początkowo jedynie jony  $\text{Hg}^{2+}$ , które przynajmniej częściowo muszą ulec reakcji synproporcjonowania po zetknięciu z metaliczną rtęcią, uznałem za istotne sprawdzenie, czy proces ten ma wpływ na konwekcyjny ruch powierzchni rtęci, na przykład poprzez wywołanie dodatkowych gradientów napięcia powierzchniowego. Jeśli zahamujemy powstającą konwekcję poprzez dodanie środków powierzchniowo czynnych, to zależność  $I$ - $E$  dla elektroredukcji jonów  $\text{Hg}^{2+}$  i jonów  $\text{Hg}_2^{2+}$  (w obecności azotanów jako przeciwjonów) jest praktycznie identyczna [26], z powodu szybkiej reakcji synproporcjonowania jonów  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{Hg}$ , poprzedzającej etap przeniesienia ładunku. W badanym przeze mnie układzie, który skonstruowałem w celu badania konwekcji, nie mogłem oczywiście stosować środków powierzchniowo czynnych.



Rys. 45 Polarograficzna charakterystyka roztworu zawierającego początkowo głównie  $\text{Hg}(\text{I})$  (czarny) i głównie  $\text{Hg}(\text{II})$  (czerwony) na kapiącej elektrodzie rtęciowej, w obecności samorzutnych konwekcyjnych ruchów rtęci, porównana z teoretycznym dyfuzyjnym prądem granicznym (biała pozioma linia). Konwekcyjne ruchy powierzchni rtęci zwiększają prąd powyżej jego teoretycznej wartości oczekiwanej dla warunków czysto dyfuzyjnego transportu. Zakres potencjałów, dla którego występuje konwekcja, zależy od stopnia utlenienia jonów rtęci w roztworze. W obu przypadkach początkowa wartość stężenia  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  lub  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  w głębi roztworu wynosiła  $1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , stężenie  $\text{HNO}_3$  jako elektrolitu podstawowego  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Oscylacje prądu są trywialnym wynikiem kapania elektrody rtęciowej, a nie są konsekwencją własnej dynamicznej niestabilności układu elektrochemicznego [1]



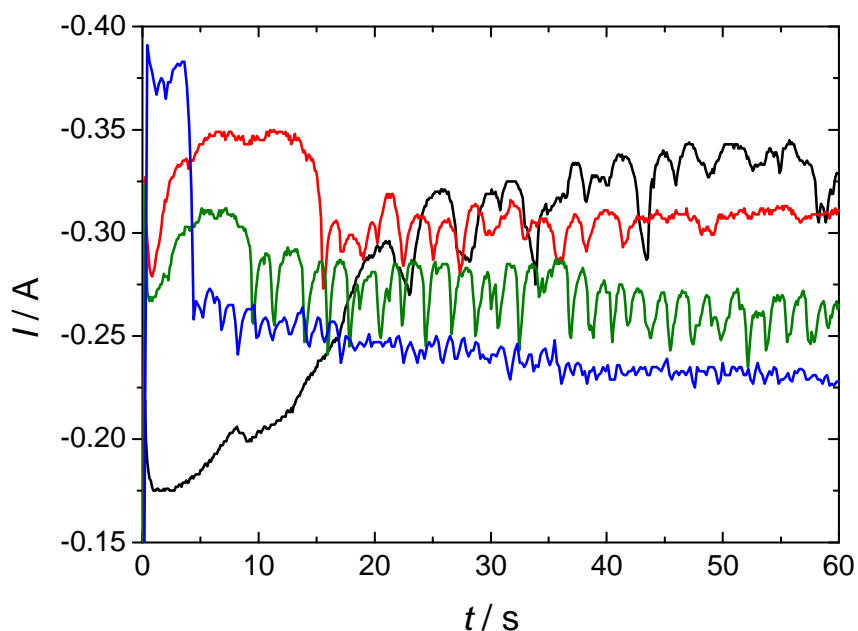
Moje pomiary polarograficzne dowodzą (Rys. 45), że w roztworze zawierającym głównie jony  $\text{Hg}^{2+}$  ruchy konwekcyjne rozpoczynają się przy potencjałach o około 0,1 V bardziej dodatnich niż dla roztworu zawierającego głównie jony  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Ta obserwacja jasno wykazuje, że reakcja synproporcjonowania  $\text{Hg(II)}$  i  $\text{Hg(0)}$  przyspiesza pojawienie się konwekcji, prawdopodobnie poprzez postulowane wyżej stworzenie dodatkowych gradientów napięcia

## **7.2. Potencjostatyczne oscylacje prądu wywołane przez konwekcję podczas redukcji $\text{Hg(II)}$**

Kontynuacją moich badań nad warunkami, w których pojawia się konwekcyjny ruch powierzchni rtęci, są badania zmian stanu układu (uśrednionego stanu całej elektrody), mierzonych jako oscylacje całkowitego prądu w funkcji czasu, dla ustalonego, narzuconego z zewnątrz napięcia (czyli tak, jak w poprzednim rozdziale).

W pierwszym etapie tych badań poszukiwałem oscylacji prądu w układzie eksperymentalnym z Rys. 38, tzn. z dużą płaską elektrodą rtęciową jako katodą. Badana próbka zawierała początkowo  $1,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  oraz  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$  jako elektrolit podstawowy. Przed każdym pomiarem, w celu odtlenienia próbki i doprowadzenia jej składu do równowagowych stężeń  $\text{Hg(II)}$  i  $\text{Hg(I)}$ , przepuszczałem przez nią gazowy argon przez przynajmniej 5 minut.

Powyższa procedura miała na celu zapewnienie możliwie odtwarzalnych warunków pomiaru. Suma stężeń jonów  $\text{Hg}^{2+}$  i jonów  $\text{Hg}_2^{2+}$  pozostawała stała i zapewniała odpowiednio wysokie natężenie prądu w trakcie pomiaru. W takich warunkach możliwe jest zaobserwowanie spontanicznych oscylacji natężenia prądu, jednak ze względu na turbulencje są one nieregularne i trudno odtwarzalne. Pewną rolę w wywołaniu tych nieregularności pełni także duża bezwładność rtęci (Rys. 46). Można więc sądzić, że pochodzenie tych oscylacji jest raczej trywialne i obrazuje praktycznie losowy rozwój ruchów konwekcyjnych. Zaobserwowałem również, że obniżenie stężenia jonów  $\text{Hg}^{2+}$  obniżało turbulentny charakter ruchów konwekcyjnych.



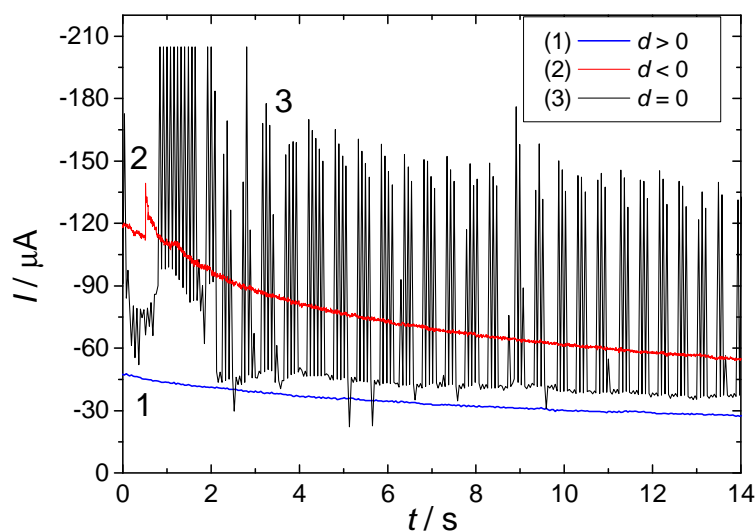
Rys. 46 Nieregularne, oscylacyjne zmiany natężenia prądu redukcji jonów rtęci na dużej płaskiej elektrodzie rtęciowej (konstrukcja układu z Rys. 38) w kontakcie z roztworem  $[Hg(NO_3)_2 + Hg_2(NO_3)_2]$  o całkowitym stężeniu  $1,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  oraz  $HNO_3$  o stężeniu  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , zarejestrowane w następujących bezpośrednio po sobie eksperymentach, po zmianie potencjału (dla  $t = 0$ ) z  $+0,60 \text{ V}$  (utlenianie rtęci rozpoczyna się powyżej  $+0,52 \text{ V}$ ) na  $+0,00 \text{ V}$ . Nieregularne i nieodtwarzalne przebiegi odzwierciedlają gwałtowną i raczej stochastyczną naturę konwekcji w badanym układzie.

Aby stworzyć warunki sprzyjające bardziej uporządkowanemu dynamicznemu zachowaniu układu elektrochemicznego  $Hg|Hg^{2+}$ , skonstruowałem bardziej wyrafinowany układ pomiarowy. Użyłem w tym celu o wiele mniejszej (o powierzchni około  $24 \text{ mm}^2$ ), quasi-hemisferycznej rtęciowej elektrody kroplowej, której dotykała ostra igła ze stali nierdzewnej lub z wolframu, podłączona do źródła napięcia (schemat układu pomiarowego przedstawia Rys. 40). Mały rozmiar elektrody ograniczał turbulentny charakter konwekcji. Roztwór  $Hg_2(NO_3)_2$  przygotowałem wytrząsając roztwór  $Hg(NO_3)_2$  z metaliczną rtęcią przez 24 godziny za pomocą mechanicznej wytrząsarki.

Przedstawiony na Rys. 40 układ może wydawać się analogiczny do jednej z wersji znanego „pulsującego serca rtęciowego”. Jednak w przeciwieństwie do klasycznego układu (przedstawionego na przykład w [24]), w moim wariantcie występuje nie tylko periodyczna zmiana kształtu kropli rtęci wywołana całkowitą zmianą napięcia powierzchniowego, ale również ta wywołana przez utrzymujące się intensywne ruchy konwekcyjne powodowane

jego lokalnymi gradientami. Ponadto, w klasycznym przypadku rtęć pozostaje w kontakcie z roztworem o właściwościach utleniających ( $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), początkowo wolnym od jonów rtęci, a powstawanie  $\text{Hg}_2^{2+}$  ( $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) zachodzi jedynie na powierzchni rtęci. W badanym przeze mnie przypadku roztwór nie ma własności utleniających, zawiera początkowo jedynie (zakwaszoną dla uniknięcia hydrolizy) sól  $\text{Hg}^{2+}$ , a procesy redoks na granicy faz  $\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}$  są wywołane przyłożonym z zewnątrz potencjałem.

Kluczową rolę w zachowaniu dynamicznym tego układu pełni odległość  $d$  pomiędzy końcem metalowej igły (6) i hemisferycznej elektrody rtęciowej (7). Dodatnia wartość  $d$  oznacza, że nie istnieje bezpośredni kontakt pomiędzy ostrzem igły i rtęciową półkulą, a ujemna wartość oznacza, że igła zanurzona jest w kropli rtęci. Wartość  $d \approx 0$  odpowiada sytuacji, gdy igła jedynie dotyka powierzchni rtęci. W przypadkach, gdy  $d \neq 0$  oscylacje prądu nie są obserwowane (krzywe 1 i 2 na Rys. 47).



Rys. 47 Krzywe  $I$ - $t$  zaobserwowane w układzie przedstawionym na Rys. 40, dla różnych odległości  $d$  pomiędzy stalową (lub wolframową) igłą a powierzchnią kropli rtęci (**krzywa 1**:  $d > 0$ , igła nie dotyka rtęci; **krzywa 2**:  $d < 0$ , igła zanurzona w rtęci; **krzywa 3**:  $d = 0$ , igła dotyka powierzchni rtęci). Roztwór: początkowo  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ , przyłożony potencjał =  $-0,40 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}$ . Tylko dla  $d=0$  obserwowane są oscylacje, a wysoka wartość natężenia prądu sugeruje udział ruchów konwekcyjnych w transporcie substancji elektroaktywnych. Dla  $d > 0$  rejestrowany jest jedynie prąd kontrolowany dyfuzyjnie na powierzchni stalowej igły, dla  $d < 0$  nieoscylujący prąd płynie przez powierzchnię stalowej igły i półkuli rtęciowej [1]

Oczywiście dla  $d > 0$  kropla rtęci nie pełni roli elektrody, więc nie ma możliwości wystąpienia konwekcji na jej powierzchni, rejestrowany jest jedynie względnie niewielki, kontrolowany dyfuzyjnie prąd pochodzący od redukcji jonów  $\text{Hg}^{2+}$  na stosunkowo niewielkiej powierzchni stalowej (lub wolframowej) igły (krzywa 1 na Rys. 47). W przypadku  $d < 0$  zachodzi redukcja  $\text{Hg}^{2+}$  na powierzchni rtęci, ale związane z nią ruchy konwekcyjne pojawiają się jedynie przejściowo, w początkowym stadium procesu (mały pik na krzywej 2 na Rys. 47). Kontakt między igłą a kroplą rtęci jest utrzymywany w sposób ciągły i prąd maleje wraz z upływem czasu. W najbardziej interesującym przypadku, gdy  $d = 0$ , stalowa igła lekko dotyka powierzchni hemisferycznej kropli rtęci, zaobserwowałem intensywne oscylacje natężenia prądu (krzywa 3 na Rys. 47). Raz wzbudzone oscylacje utrzymywały się nawet po zmianie pionowego położenia igły w zakresie  $\pm 20 - 40 \mu\text{m}$ . Wielokrotnie powtarzane eksperymenty wykazały, że oscylacje pojawiają się zarówno wtedy, gdy igła przyłożona jest dokładnie do najwyższego punktu kropli, jak i blisko boku kropli. Oscylacje były najłatwiejsze do uzyskania, kiedy igła dotykała rtęciowej kropli w pobliżu jej wierzchołka, ale nie w najwyższym punkcie. Fakt, że oscylacje pojawiały się w obu odmiennych położeniach igły (od góry i od boku) oznacza istotną różnicę między opisywanym przeze mnie układem, a wcześniejszymi wersjami bijącego serca rtęciowego, w których oscylacje pojawiają się tylko w jednym położeniu stalowej igły - albo z boku [24], albo od góry [78].

Istotnych obserwacji na temat pochodzenia oscylacji dostarczają badania porównawcze w roztworze zawierającym jedynie elektrolit podstawowy ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ ), dla którego zarejestrowałem jedynie znacznie mniejszy ( $40 \mu\text{A}$  w maksimum pik), malejący monotonicznie prąd, mogący być jedynie lub w przeważającym stopniu prądem ładowania warstwy podwójnej. To kolejny dowód na to, że skonstruowany przeze mnie układ różni się od opisanych do tej pory wariantów bijącego serca rtęciowego sposobem, w jaki zmiany kształtu kropli rtęci prowadzą do oscylacji. Gdyby bowiem stworzony przeze mnie układ działał według klasycznego mechanizmu, oscylacje utrzymałyby się w czystym elektrolicie podstawowym zgodnie z następującym schematem: kropla rtęci uzyskaby potencjał bliski potencjałowi zerowego ładunku w warunkach otwartego obwodu. Dla takiego potencjału jej kształt byłby maksymalnie zbliżony do hemisferycznego. Po dotknięciu kropli przez metalową igłę, po naładowaniu do narzuconego potencjału, kropla rtęci uległaby spłaszczeniu, co doprowadziłoby do utraty kontaktu z igłą, utraty nadmiarowego ładunku i spowodowałoby

powrót kropli do pierwotnego kształtu, dla którego kontakt z igłą zostałby odzyskany itd. Zatem, przebieg natężenia prądu dla  $d \neq 0$  na Rys. 47 jest tylko w niewielkim stopniu efektem przepływu prądu pojemnościowego, a przepływ prądu faradajowskiego jest niezbędny do destabilizacji układu poprzez wywołanie konwekcji.

Mechanizm obserwowanych przeze mnie oscylacji można ostatecznie przedstawić następująco: w chwili kontaktu metalowej igły z kroplą rtęci rozpoczyna się redukcja jonów  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{Hg}_2^{2+}$ , która, poprzez wytworzenie gradientów napięcia powierzchniowego na granicy faz  $\text{Hg}|\text{roztwór}$ , prowadzi do wywołania konwekcji, przejawiającej się w eksperymencie jako znaczący wzrost natężenia prądu powyżej wartości odpowiadającej czysto dyfuzyjnemu transportowi. Konwekcyjne ruchy cieczy deformują kształt powierzchni rtęci, co wystarcza do zerwania kontaktu między kroplą rtęci i elektrodą. Kropla rtęci pozbawiona kontaktu z elektrodą nie jest polaryzowana i reakcja elektroredukcji przestaje zachodzić na jej powierzchni, co pozwala kropli rtęci odzyskać swój niemal hemisferyczny kształt i przywrócić zarazem kontakt z metalową igłą, po czym cykl się powtarza. Okres oscylacji jest wynikiem wzajemnego oddziaływania wielu czynników o różnych skalach czasowych, głównie powstawania/zanikania gradientów napięcia powierzchniowego, sił bezwładności i lepkości rtęci w kontakcie z danym roztworem.

### **7.3. Bistabilność i galwanostatyczne oscylacje potencjału podczas redukcji jonów rtęci sprzężonej z konwekcją**

Z analizy różnych rodzajów oscylatorów elektrochemicznych [51] typu N-NDR wynika, że w układzie, w którym występują oscylacje natężenia prądu dla narzuconego zewnętrznego potencjału, w warunkach galwanostatycznych powinna pojawiać się bistabilność, natomiast niekoniecznie oscylacje potencjału elektrody, chyba, że jest to złożony oscylator z ukrytym ujemnym oporem różniczkowym.

Moje badania pokazały, że podczas elektroredukcji jonów rtęci na dużej płaskiej elektrodzie rtęciowej (Rys. 38) możliwa jest taka modyfikacja układu, która umożliwi zarejestrowanie zarówno bistabilności, jak i oscylacji galwanostatycznych (w odpowiednich warunkach). Z powodu gwałtownej konwekcji oscylacje te są nieregularne, podobnie jak oscylacje potencjostatyczne z Rys. 46. O wiele bardziej regularne przebiegi  $I-E$  i  $E-t$  zaobserwowałem w

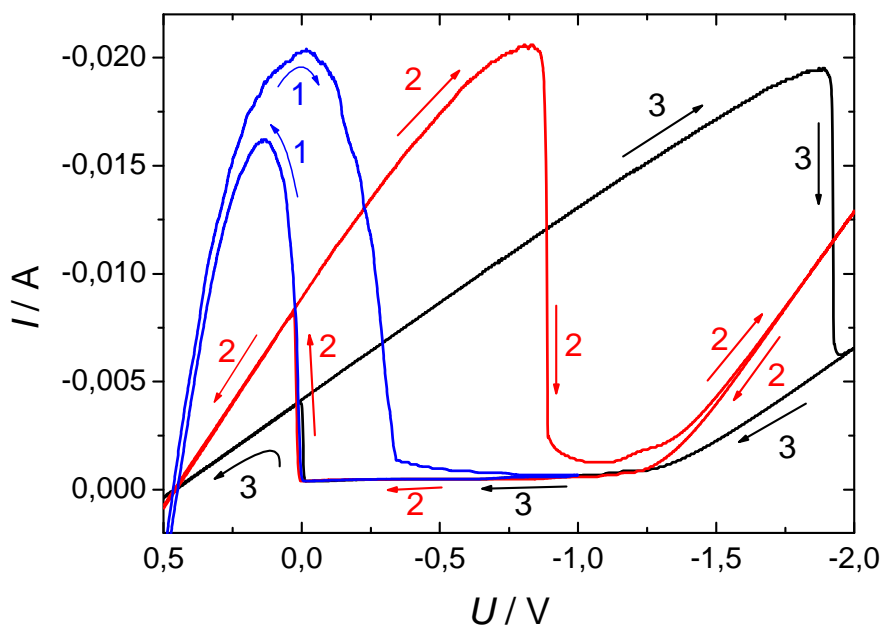
układzie eksperymentalnym z Rys. 39, w którym powierzchnia rtęci była kilkakrotnie mniejsza.

### 7.3.1. Bistabilność

Ze względu na to, że w układach charakteryzujących się ujemnym oporem różniczkowym, opór omowy obwodu jest ważnym parametrem bifurkacji prowadzącym do bistabilności, pomiary wykorzystujące reaktor z Rys. 39 zostały przeprowadzone w układzie trójelektrodowym, dzięki czemu znaczna część oporu roztworu była skompensowana, a to z kolei pozwalało na lepszą kontrolę całkowitego oporu układu przez dodatkowy opór narzucany z zewnątrz. Pozostały, nieskompensowany opór  $R_s = 10 \Omega$  został wyznaczony przez pomiar impedancji, jako asymptotyczna wartość jej części rzeczywistej zarejestrowanej dla najwyższej zastosowanej częstotliwości napięcia prądu przemiennego 100 kHz. Następnie, przy użyciu zewnętrznego opornika dekadowego, umieszczonego pomiędzy gniazdem elektrody pracującej potencjostatu a kontaktem elektrycznym z dolną warstwą rtęci, zwiększałem całkowity opór układu o zewnętrzny opór  $R_d$ , aż do wystąpienia bifurkacji siodło-węzeł, przejawiającej się powstawaniem nowych stanów stacjonarnych: jednego stabilnego i jednego niestabilnego, tworzących fałdę wraz z już obecnym stabilnym stanem stacjonarnym. Rys. 48 pokazuje wpływ oporu szeregowego na powstawanie bistabilności podczas elektroredukcji jonów  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{Hg}_2^{2+}$  na katodzie rtęciowej, w układzie eksperymentalnym z Rys. 39.

Rys. 48 wymaga ważnego komentarza. Relatywnie wąski obszar histerezy widoczny na krzywej (1) podczas cyklicznych zmian napięcia  $U$  ma trywialne pochodzenie, jest bowiem spowodowany powolnym dryfem składu roztworu. Stan quasistacjonarny jest naturalną cechą wszystkich badanych przeze mnie układów. Istotnym pytaniem jest to, czy histereza obserwowana na krzywych (2) i (3) jest oznaką bistabilności, czy stanowi tylko konsekwencję wspomnianego wyżej powolnego dryfu stanu układu. Jednak, jak wskazuje przesunięcie krzywej (1) o odpowiednie spadki omowe  $I(R_s + R_d)$ , taki dryf składu roztworu może zaledwie w niewielkim stopniu zmienić zakres potencjału, dla którego przejawia się bistabilność, ale nie jest w stanie jej wytworzyć. Za pojawienie się bistabilności odpowiedzialny jest więc niewątpliwie obszar ujemnego oporu różniczkowego. Innymi słowy, eksperymentalnie

wyznaczone obszary bistabilności na krzywych (2) i (3) nie są artefaktem wywołanym przez powolny dryf stanu układu, a są jedynie nieznacznie przezeń zmodyfikowane.

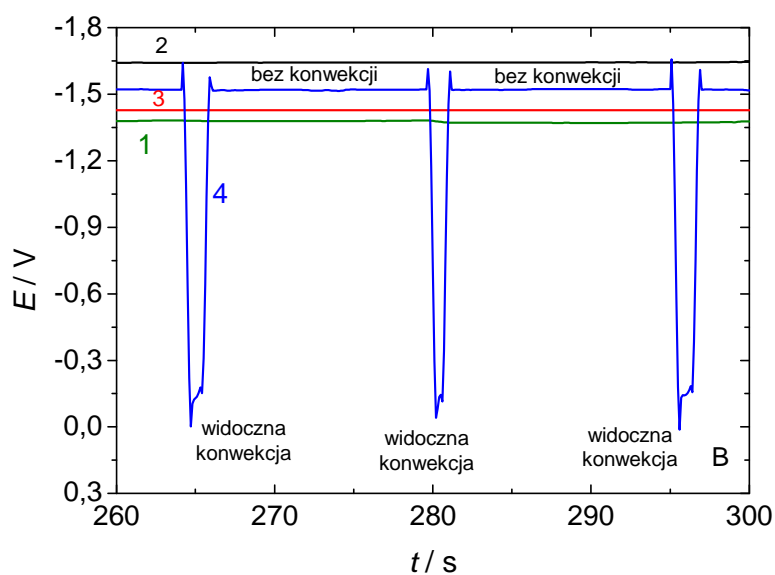
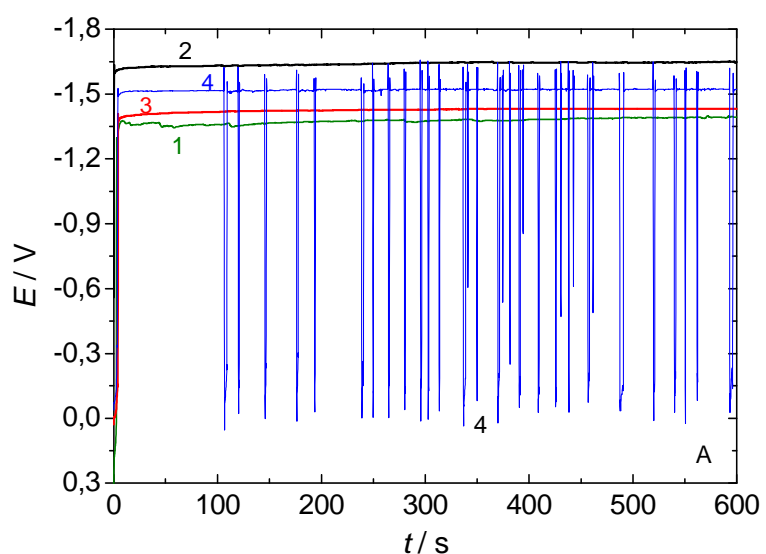


Rys. 48 Charakterystyka I-E układu z Rys. 39 podczas cyklicznych zmian przyłożonego zewnętrznego napięcia  $U$  (szybkość skanowania  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), dla różnych wartości całkowitego oporu szeregowego obwodu: (1)  $R_s = 10 \, \Omega$ ,  $R_d = 0$  (bez dodatkowego oporu), (2)  $(R_s + R_d) = 50 \, \Omega$ , (3)  $(R_s + R_d) = 100 \, \Omega$ . Krzywa (1) wykazuje wyraźny obszar ujemnego oporu różniczkowego (NDR) będącego źródłem bistabilności (histerezy) na krzywych (2) i (3). Wskazuje to na utratę stabilności stanów stacjonarnych z obszaru NDR z krzywej (1) w wyniku wystąpienia bifurkacji siodło-węzeł. Wysokie prądy odpowiadają wywołanej konwekcji, podczas gdy niskie prądy odpowiadają nieruchomej powierzchni rtęci, co oznacza, że w badanym układzie występuje bistabilność między stanem konwekcyjnym a stanem pozbawionym konwekcji. Skład roztworu (uwzględniając zmiany stężenia jonów  $\text{Hg(II)}$  podczas eksperymentu wywołane dryfem stanu układu, którego przyczyny omówiłem na stronie 79):  $(7\pm 2)\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$  [I]

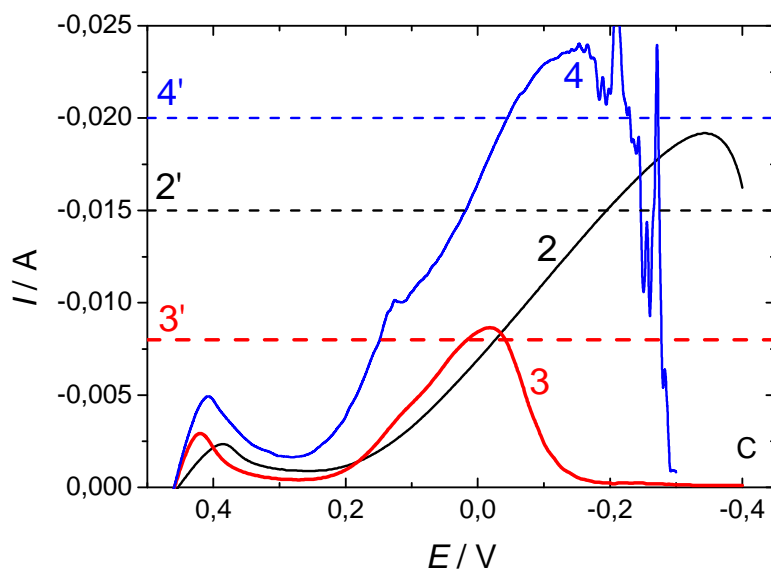
### 7.3.2. Oscylacje galwanostatyczne

Oscylacje galwanostatyczne okazały się niemożliwe do zaobserwowania w oryginalnym układzie  $\text{Hg(II)}|\text{Hg}$  z Rys. 39. Udało mi się jednak wykazać, że można je łatwo wywołać, dodając odpowiednią ilość jonów chlorkowych (w postaci  $\text{HCl}$ ) do roztworu. Taka zmiana

składu roztworu, stanowiąca w istocie stworzenie innego układu elektrochemicznego, spowodowała wytrącenie osadu kalomelu  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ( $pK_{s0} = 17-18$  [77]), w postaci widocznej, dosyć grubej warstwy na powierzchni elektrody rtęciowej. Jony  $\text{Hg}_2^{2+}$  pochodziły z reakcji synproporcjonowania  $\text{Hg}(0)+\text{Hg}(\text{II})$ , zachodzącej podczas kilkuminutowego odtleniania próbki przed pomiarem. Na Rys. 56 zamieściłem reprezentatywne oscylacyjne przebiegi potencjału elektrody, zarejestrowane w odpowiednich warunkach, szczegółowo opisanych w podpisie pod rysunkiem i porównane z analogicznymi przebiegami dla układu znajdującego się w stanie stacjonarnym, dla roztworów o różnym stężeniu jonów rtęci, ilości dodanych jonów  $\text{Cl}^-$  i gęstości zastosowanego prądu katodowego.







Rys. 49 (A): Stany (potencjały) stacjonarne (1, 2, 3) i spontaniczne relaksacyjne oscylacje potencjału (4) w galwanostatycznych warunkach (dla Hg(II) i  $H^+$  podaję stężenia początkowe): (1)  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ ,  $I = 3,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (2)  $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ ,  $I = 4,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (3)  $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ ,  $I = 2,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; (4)  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 + 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 2,5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ ,  $I = 6,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (B) Powiększenie fragmentu rysunku (A) ukazujące relaksacyjny kształt oscylacji. Gdy potencjał elektrody przyjmuje najbardziej ujemne wartości, powierzchnia rtęci pozostaje spokojna i formują się na niej bąbelki wodoru, przy bardziej dodatnich potencjałach (piki potencjału) zaobserwowałem intensywne ruchy konwekcyjne. (C) złożona potencjodynamiczna charakterystyka I-E roztworu zawierającego warstwę kalomelu w kontakcie z elektrodą Hg, odpowiadająca krzywom (2, 3, 4) na rysunkach (A) i (B), ukazująca przynajmniej dwa obszary ujemnego oporu różniczkowego; krzywa (4) wykazuje nieregularności wywołane przez niestabilność związaną z konwekcją; poziome przerywane linie (2', 3', 4') oznaczają natężenie prądu odpowiadające temu, które zostało zastosowane w pomiarach galwanostatycznych z rysunków (A) i (B) [1]

Amplituda oscylacji potencjału jest dość wysoka i sięga 1,7 V. Ważne jest to, że kiedy potencjał elektrody przyjmował względnie ujemne wartości ( $\approx -1,5 \text{ V}$ ), nie można było zaobserwować konwekcyjnych ruchów powierzchni rtęci, widać było natomiast powstające na niej bąbelki wodoru. Z kolei w tych krótkich okresach, kiedy potencjał elektrody przyjmował mniej ujemne wartości ( $\approx -0,2 \text{ V}$ ), towarzyszyły temu widoczne ruchy konwekcyjne powierzchni rtęci.

Najprostszy, intuicyjny jakościowy mechanizm tych oscylacji może zostać przedstawiony w następujący sposób. Układ początkowo zawiera stosunkowo grubą warstwę kalomelu

pokrywającą powierzchnię rtęci. Ta warstwa oddziela rtęciową katodę od wnętrza roztworu. W efekcie, kiedy narzucony zostaje prąd katodowy, powoduje on polaryzację elektrody do względnie ujemnych wartości. Niskie stężenie jonów  $\text{Hg(II)}$  przy powierzchni rtęci, które ulegają szybkiej redukcji, sprawia, że rozkład potencjału jest bardzo homogeniczny i siła napędzająca konwekcję (gradienty napięcia powierzchniowego wywołane gradientami potencjału) jest zbyt mała, aby tę konwekcję wywołać. Jednakże, przy tym potencjale, warstwa kalomelu także ulega stopniowej redukcji, a powstające z równoczesnej redukcji jonów  $\text{H}^+$  bąbelki wodoru dodatkowo ją zaburzają, co sprawia, że po pewnym czasie jony  $\text{Hg(II)}$  zyskują lepszy (ale zarazem nierównomierny) dostęp do elektrody. Wtedy zachodzi wzmożona redukcja jonów  $\text{Hg}^{2+}$  i  $\text{Hg}_2^{2+}$  do  $\text{Hg}$  z równoczesnym obniżeniem stopnia katodowej polaryzacji elektrody, ponieważ wymuszony przepływ prądu jest teraz możliwy przy mniej ujemnych potencjałach. Równocześnie, przy tych potencjałach uruchamia się konwekcja, co dodatkowo zwiększa transport jonów rtęci do elektrody i jeszcze bardziej zaburza warstwę kalomelu – w ten sposób realizowane jest dodatnie sprzężenie zwrotne. W miarę trwania tego procesu dochodzi jednak do znaczącego zmniejszenia stężenia jonów rtęci w warstwie roztworu bliskiej powierzchni elektrody, co prowadzi ponownie do obniżenia jej potencjału do wartości na tyle ujemnych, że konwekcja ulega wyhamowaniu i warstwa opadającego kalomelu ponownie blokuje powierzchnię elektrody rtęciowej (ujemne sprzężenie zwrotne). Cały cykl powtarza się, kiedy, po pewnym czasie, w wyniku redukcji warstwy kalomelu i powstawania bąbelków wodoru ponownie następuje przyspieszenie redukcji jonów rtęciowych.

Zgodnie z aktualnym stanem wiedzy o oscylacjach galwanostatycznych (ale dla układów bez konwekcji) [51], dla wystąpienia takich oscylacji niezbędne jest występowanie przynajmniej dwóch sprzężonych procesów zależnych od potencjału. Jednym z nich musi być szybki proces elektrodowy, przejawiający ujemny opór różniczkowy (NDR). Drugi, wolniejszy proces musi charakteryzować się dodatnim oporem różniczkowym w obszarze NDR pierwszego procesu. W efekcie charakterystyka  $I-E$  stanu stacjonarnego układu przejawia wzrost całkowitego natężenia prądu w obszarze, w którym sam proces przeniesienia ładunku charakteryzuje się obszarem NDR. W ten sposób NDR pozostaje ukryty, ale jest możliwy do wykrycia metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, dla niezerowej częstości napięcia prądu przemiennego. Niestety, niestabilność mojego układu praktycznie

uniemożliwia wiarygodne pomiary impedancyjne. Niemniej jednak można przypuszczać, że w badanym przeze mnie układzie HNDR mógłby pochodzić z nakładania się obszaru ujemnego oporu różniczkowego (pochodzącego z wygaszania konwekcji) z silną inhibicją procesu elektrodowego, wynikającą z adsorpcji kalomelu na elektrodzie rtęciowej. Rys. 49-A pokazuje skomplikowany wpływ warstwy kalomelu na charakterystykę  $I-E$  procesu redukcji jonów rtęci, który prowadzi nawet do powstania dodatkowego widocznego obszaru NDR. Dokładna interpretacja tego zjawiska jest sprawą złożoną i nie była przedmiotem moich badań. Możliwe są dwa wyjaśnienia: ukryta ujemna impedancja również pojawia się w badanym przeze mnie układzie lub w układach konwekcyjnych powstawanie oscylacji galwanostatycznych może zachodzić na drodze innego mechanizmu, niewymagającego koncepcji ukrytego ujemnego oporu.

#### **7.4. Prosty model teoretyczny układu konwekcyjnego z elektrodą rtęciową**

Celem tego rozdziału jest opisanie prostego modelu teoretycznego, który może wyjaśnić przynajmniej jakościowo podstawowe własności dynamiki układu, w którym zachodzi elektroredukcja jonów rtęci na metalicznej elektrodzie rtęciowej, w obecności samoistnie wzbudzającej się konwekcji. Trudności eksperymentalne (szczególnie powolny dryf stanu układu) czynią taki model szczególnie użytecznym narzędziem do zrozumienia istoty obserwowanych zjawisk, ponieważ pozwala on na określenie zestawu procesów kluczowych dla dynamiki układu.

Opracowany model odnosi się do warunków prowadzenia eksperymentów, których wyniki przedstawiłem na Rys. 48: redukcji jonów rtęci na elektrodzie rtęciowej w warunkach potencjodynamicznych. Zaobserwowałem wtedy bistabilność, ale nie oscylacje natężenia prądu w odpowiedzi na cykliczną zmianę zewnętrznego napięcia  $U$ .

Jeśli pomiędzy elektrodą pracującą (Hg) i elektrodą odniesienia przyłożone zostanie stałe napięcie  $U$ , elektroda pracująca zostaje naładowana do odpowiedniego potencjału  $E$  zgodnie ze stałą czasową obwodu  $RC$ . Po osiągnięciu tego potencjału, prąd pojemnościowy przestaje płynąć w układzie, dopóki nie nastąpi zmiana potencjału elektrody na skutek zmiany przyłożonego napięcia lub zmiany natężenia płynącego prądu faradajowskiego w obecności

oporów wywołujących spadki omowe, kiedy zaburzony zostanie ten stan stacjonarny. Typowy obwód zastępczy odpowiadający układowi o powyższej charakterystyce przedstawiłem na Rys. 32.

#### 7.4.1. Definicja modelowego układu dynamicznego

##### 7.4.1.1. Podstawowe założenia modelu

Proces elektrodowy redukcji jonów Ox, w którym bierze udział  $n$  elektronów, można przedstawić prostym równaniem:



Zgodnie z Rys. 32, całkowity prąd płynący przez szeregowo umieszczony opornik  $R_s$  rozdziela się na dwie składowe: prąd faradajowski  $I_f$  i prąd pojemnościowy  $I_c$ :

$$I = \frac{U - E}{R_s} = I_f + I_c \quad (83)$$

Jeżeli założymy, że stężenie i rozkład potencjału zmienia się jedynie wraz ze współrzędną  $x$  prostopadłą do powierzchni elektrody, czyli dla ustalonej odległości od elektrody układ jest homogeniczny w płaszczyźnie równoległej do elektrody, prąd faradajowski i prąd pojemnościowy można przedstawić za pomocą ogólnych zależności:

$$I_f = -nFAD_{\text{ox}} \left( \frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial x} \right)_0 = -nFA[k_f c_{\text{ox}}(0, t) - k_b c_{\text{red}}(0, t)] \quad (84)$$

$$I_c = C_d A \frac{dE}{dt} \quad (85)$$

Gdzie  $I_f$  – prąd faradajowski,  $n$  – ilość elektronów,  $F$  – stała Faradaya,  $A$  – powierzchnia elektrody,  $D_{\text{ox}}$  – współczynnik dyfuzji formy utlenionej,  $c_{\text{ox}}$  – stężenie formy utlenionej,  $c_{\text{red}}$  – stężenie formy zredukowanej,  $k_f$  – stała szybkości procesu redukcji,  $k_b$  – stała szybkości procesu utleniania,  $C_d$  – pojemność różniczkowa warstwy podwójnej na jednostkę powierzchni.

W równaniu (85) minus oznacza, że prąd katodowy ma ujemny, znak zgodnie z przyjętą obecnie konwencją.

Ze złożenia równań (83) i (85) otrzymujemy równanie opisujące dynamikę zmiany potencjału elektrody:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U - E}{AC_d R_s} - \frac{I_f(E)}{AC_d} \quad (86)$$

Dokładna postać wyrażenia na prąd faradajowski zależy od specyfiki konkretnego procesu elektrodowego. W poprzednich pracach ([48, 62]) obszar NDR występował dla potencjałów tak dalekich od formalnego potencjału  $E_f^0$  pary redoks, a przy tym standardowa stała szybkości etapu przeniesienia ładunku  $k_s$  była na tyle niska, że proces elektrodowy można było traktować jako praktycznie nieodwracalny. W ramach takiego założenia równanie (84) można było przekształcić do uproszczonej postaci:  $I_f(E) = -nFAk_f c_{ox}(0, t)$ .

Badany przeze mnie układ musi jednak dalej zostać opisany w odmienny sposób z dwóch powodów. Po pierwsze, elektroredukcja jonów rtęci na elektrodzie rtęciowej jest procesem odwracalnym w warunkach mojego eksperymentu ( $k_s \approx 0,02 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  [79]), więc stosunek powierzchniowych stężeń formy Ox i formy Red pozostaje zgodny z równaniem Nernsta w całym badanym zakresie potencjałów. W związku z tym, założenie praktycznie nieodwracalnego przebiegu badanego procesu przy potencjałach, dla których obserwowałem dynamiczne niestabilności związane z konwekcją, byłoby niezgodne z rzeczywistością. Zamiast tego, w badanym zakresie potencjałów, prąd faradajowski odpowiada praktycznie zerowemu stężeniu powierzchniowemu formy Ox (jony Hg(II) i Hg(I)), co z kolei, w warunkach bez konwekcji, oznacza niezależny od potencjału prąd, którego natężenie zależy od szybkości dyfuzji formy Ox do powierzchni elektrody (polarograficzny prąd graniczny).

Druga różnica jest bezpośrednim następstwem pierwszej – jeśli w badanym zakresie potencjałów powierzchniowe stężenie jonów Hg(II) jest praktycznie równe zero, nie może ono stanowić, jak we wcześniej opisanych układach, drugiej istotnej zmiennej dynamicznej. Szybkość konwekcji nie jest dostatecznie duża, aby wymusić znaczące zwiększenie powierzchniowego stężenia formy Ox, które jest bliskie zero przez praktycznie cały czas utrzymywania katodowej polaryzacji elektrody. Dlatego, dla potrzeb analizy badanego układu, równanie  $dE/dt$  wymaga stosownej modyfikacji wyrażenia na prąd faradajowski, a także musi zostać wybrana odpowiednia, druga zmienna dynamiczna.

#### 7.4.1.2. Opis prądu faradajowskiego

Ze względu na to, że powierzchniowe stężenie formy Ox pozostaje cały czas praktycznie równe zero, ale natężenie prądu ulega znaczącej zmianie, kiedy konwekcja pojawia się bądź zanika, oczywistym jest, że druga zmienna dynamiczna powinna być powiązana z gradientem stężenia przy powierzchni elektrody, a nie ze stężeniem na powierzchni elektrody. Ten problem można znacząco uprościć matematycznie przywołując dobrze znane w elektrochemii pojęcie nernstowskiej warstwy dyfuzyjnej o grubości  $\delta$ :

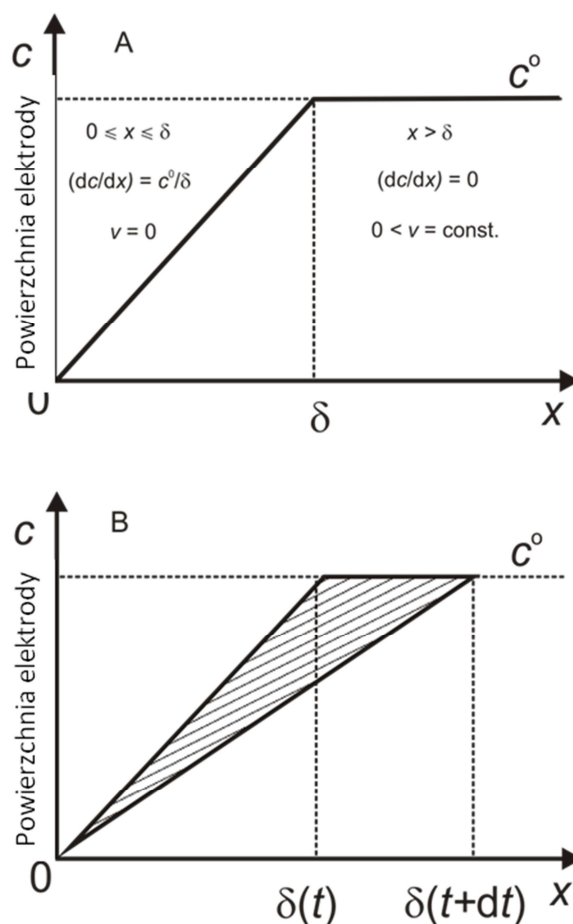
$$I_f(E) = -nFAD_{\text{ox}} \left( \frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial x} \right)_0 = -nFAD_{\text{ox}} \left( \frac{c_{\text{ox}}^0 - c_{\text{ox}}(0, t)}{\delta} \right)_0 \quad (87)$$

Zgodnie z tym przybliżeniem, w odległości większej niż  $\delta$  konwekcja utrzymuje stężenie formy Ox równe początkowemu stężeniu w głębi roztworu  $c_{\text{ox}}^0$ , podczas gdy dla  $0 \leq x \leq \delta$  roztwór pozostaje praktycznie nieruchomy i transport odbywa się wyłącznie na drodze dyfuzyjnej, tak jak na Rys. 50-A, który pokazuje zarazem, że zmiany prądu, wywołane zmianami w szybkości konwekcji, oznaczają odpowiednie zmiany grubości warstwy dyfuzyjnej  $\delta$ .

Ze względu na to, że w moim przypadku, dla potencjałów odpowiadających stanowi konwekcyjnemu (i potencjałów bardziej ujemnych, dla których konwekcja zanika)  $c_{\text{ox}}(0, t) \cong 0$ , możliwe jest uproszczenie równania (87) do postaci:

$$I_f(E) \approx -nfAD_{\text{ox}} \frac{c_{\text{ox}}^0}{\delta} \quad (88)$$

W tym modelu pominięty jest niehomogeniczny rozkład szybkości konwekcji przy powierzchni elektrody i wykorzystana jest uśredniona szybkość konwekcji. Dodatkowo przyjęto średnie natężenie prądu dla całej elektrody jako miarę szybkości konwekcji.



Rys. 50 (A) zlinearyzowany profil stężenia substancji elektroaktywnej Ox dla warunków, w których konwekcja o prędkości  $v$  wyznacza grubość warstwy dyfuzyjnej Nernsta ( $\delta$ ) i przez to wpływa na prąd faradajowski, z przyjętym zerowym powierzchniowym stężeniem formy Ox ( $c_{ox}(x=0) = 0$ ). Dla uproszczenia, składowa prędkości ruchu płynu prostopadła do powierzchni płaskiej elektrody została przyjęta za stałą w całej objętości roztworu poza warstwą dyfuzyjną; (B) Schematyczny obraz wpływu zmiany grubości zlinearyzowanej warstwy dyfuzyjnej na bilans ilości transportowanej do elektrody substancji (porównaj równanie (95)) [III]

#### 7.4.1.3. Stacjonarny prąd faradajowski

Należy zaznaczyć, że w badanym przeze mnie układzie grubość warstwy dyfuzyjnej  $\delta$  nie zależy bezpośrednio od potencjału elektrody  $E$ , ale jest wywołana współzawodnictwem pomiędzy szybkością dyfuzji i prędkością spontanicznie wzbudzającej się konwekcji  $v$ , z których tylko ta ostatnia zależy bezpośrednio od potencjału elektrody:  $v = f(E)$ . Formalnie, prędkość konwekcji  $v$  pełni tutaj rolę analogiczną do zależnej od potencjału stałej szybkości

redukcji  $k_f(E)$  w nieodwracalnych procesach elektrodowych. W moim modelu  $v$  oznacza jedynie składową  $x$  całego wektora prędkości konwekcji, ponieważ w założeniu jedynie ta składowa wpływa na transport substancji w stronę elektrody.

Stacjonarny prąd faradajowski oznacza, że przepływ dyfuzyjny substancji Ox w stronę elektrody jest dokładnie kompensowany przez konwekcyjny napływ formy Ox z głębi roztworu:

$$D_{ox} \left( \frac{\partial c_{ox}}{\partial x} \right)_{ss} = c_{ox} v_{ss} \quad (89)$$

gdzie  $v_{ss}$  to szybkość transportu konwekcyjnego w stanie stacjonarnym. To ogólne wyrażenie dla mojego uproszczonego modelu (Rys. 50) przyjmuje postać:

$$D_{ox} \left( \frac{c_{ox}^0}{\delta} \right)_{ss} = c_{ox}^0 v_{ss} \quad (90)$$

co prowadzi do wyrażenia na szybkość konwekcji w stanie stacjonarnym:

$$v_{ss} = \frac{D_{ox}}{\delta_{ss}} \quad (91)$$

Korzystając z równania (91), można przedstawić prąd faradajowski (88) jako

$$I_{f,ss} = -nFAc_{ox}^0 v_{ss} \quad (92)$$

i wyznaczyć odpowiadającą mu szybkość konwekcji jako równą:

$$v_{ss}(E) = \frac{-I_{f,ss}(E)}{nFAc_{ox}^0} \quad (93)$$

#### 7.4.1.4. Równania definiujące układ dynamiczny

Połączenie równań (86), (88), (93) doprowadziło ostatecznie do równania opisującego dynamikę zmian potencjału elektrody w czasie [II]:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U - E}{C_d AR_s} + \frac{nFD_{ox}c_{ox}^0}{C_d \delta} \equiv f(E, \delta) \quad (94)$$



Drugie równanie, opisujące dynamikę zmiany grubości warstwy dyfuzyjnej, można wyprowadzić z uproszczonej dynamiki przebiegu profili stężeniowych, przedstawionej na Rys. 50-B. Zacięniowany trójkątny obszar odpowiada różnicy między ilością substancji transportowanej w stronę elektrody w warstwie dyfuzyjnej i ilością substancji dostarczanej z głębi roztworu na drodze konwekcji w przedziale czasowym  $dt$ :

$$\frac{1}{2}[\delta(t + dt) - \delta(t)][c^0 - c(x = 0)] = \frac{1}{2}[\delta(t + dt) - \delta(t)]c^0 \quad (95)$$

Zmianę stężenia jonów rtęci(II) przy elektrodzie można przedstawić jako wynikającą z dyfuzyjnego i konwekcyjnego przepływu substancji elektroaktywnej

$$-(f_{\text{dif}} + f_{\text{conv}})dt = D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) dt - cvdt = D \left[ \frac{c^0 - c(x = 0)}{\delta} \right] dt - c^0 vdt = \frac{Dc^0}{\delta} - c^0 vdt \quad (96)$$

gdzie  $f$  oznacza strumień, odpowiednio, dyfuzji i konwekcji. Poprzez złożenie równań (95) i (96) otrzymane zostało równanie różniczkowe opisujące dynamikę zmian grubości warstwy dyfuzyjnej Nernsta [II]:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2D_{\text{ox}}}{\delta} - 2v(E) \equiv g(E, \delta) \quad (97)$$

Warto zwrócić uwagę, że równanie (97) przewiduje logiczny znak kierunku zmiany grubości nernstowskiej warstwy dyfuzyjnej: jeśli prędkość konwekcji  $v$  przekracza stosunek  $(D_{\text{ox}}/\delta)$ , pochodna  $d\delta/dt$  jest ujemna, tzn. konwekcja „ściska” warstwę dyfuzyjną. Z kolei, kiedy  $D_{\text{ox}}/\delta > v$ , to pochodna  $d\delta/dt$  jest dodatnia, a grubość warstwy dyfuzyjnej  $\delta$  wzrasta w funkcji czasu pokonując nieefektywną konwekcję. Dodatkowo, dla każdej stałej prędkości  $v$  istnieje stan stacjonarny, w którym  $d\delta/dt = 0$ , kiedy dyfuzja i konwekcja są dokładnie zbilansowane (porównaj równania (90) i (91)).

Równania (94) i (97) definiują analizowany układ dynamiczny.

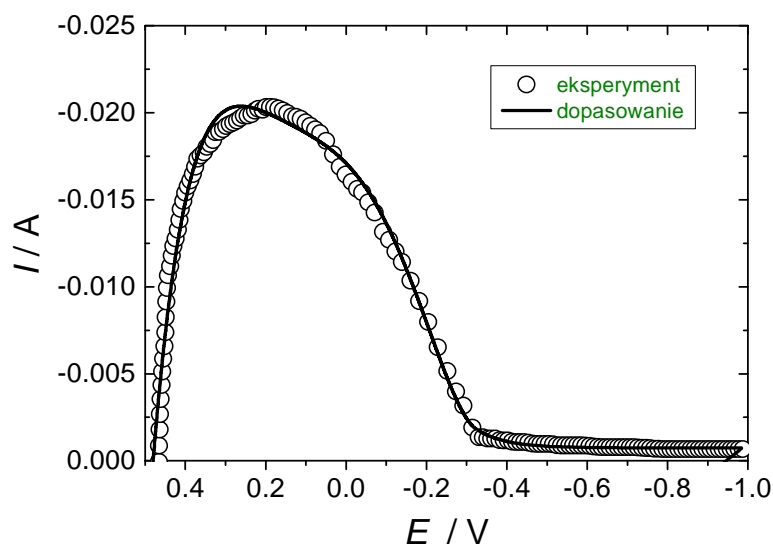
#### 7.4.2. Dobór parametrów modelu

W związku z szybkim synproporcjonowaniem  $\text{Hg(II)} + \text{Hg(0)}$ , zawarte w literaturze dane dotyczą głównie dynamiki układu redoks  $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}$ . Termodynamiczne i kinetyczne

parametry elektrochemiczne tego układu zebrane w [79] są następujące: potencjał półfali  $E_{1/2} = +0,43 \text{ V}$  (vs. SCE), standardowa stała szybkości  $k_s = (1-2) \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , katodowy współczynnik przeniesienia  $\alpha_c = 0,3$ . Dwie ostatnie wartości potwierdzają to, że w warunkach mojego eksperymentu redukcja elektrodowa jonów Hg(I) (oraz w związku z tym również jonów Hg(II), ulegających szybkiemu synproporcjonowaniu) jest praktycznie odwracalna. Współczynnik dyfuzji jonów  $\text{Hg}_2^{2+}$  (w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ ) wynosi  $D_{\text{ox}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [79].

Inne parametry modelu to: liczba elektronów  $n = 2$ , powierzchnia płaskiej elektrody rtęciowej  $A = 3,30 \text{ cm}^2$  i typowa (średnia) różniczkowa pojemność elektryczna warstwy podwójnej rtęci w kontakcie z wodnym roztworem jonów rtęciowych  $C_d = 20 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Realistyczny opis konwekcji wymagałaby całkowania równania Naviera-Stokesa, która to procedura jednak w znaczącym stopniu skomplikowałaby obliczenia. Ponieważ moim celem jest skonstruowanie możliwie prostego modelu, ale zarazem opisującego zasadnicze cechy dynamiki układu eksperymentalnego uznałem, że na tym etapie rozważań można bez istotnej szkody dla jakości uzyskanych wniosków przyjąć, że zależność  $I$ - $E$  dla stanu stacjonarnego ma postać krzywej z Rys. 51, uzyskanej przez formalne dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów funkcji potęgowej i wykładniczej do danych eksperymentalnych:



Rys. 51 (a) Eksperymentalny, quasi-stacjonarny przebieg  $I$ - $E$  dla elektroredukcji jonów Hg(II) na płaskiej elektrodzie rtęciowej (powierzchnia elektrody około  $3,3 \text{ cm}^2$ ). Elektroda odniesienia – SCE. Krzywa ta została skorygowana o spadki omowe, dla nieskompensowanego oporu szeregowego  $R_s = 10 \Omega$  wyznaczonego za pomocą pomiaru impedancyjnego. (—) Krzywa teoretyczna dopasowana do przebiegu eksperymentalnego, zgodnie z (98) [II]

$$I(E) = \begin{cases} A_1 + B_1E + B_2E^2 + B_3E^3 + B_4E^4 + B_5E^5 & \text{dla } -0,324 \text{ V} \leq E < 0,465 \text{ V} \\ C_1 + C_2 \times e^{\left(\frac{E}{C_3}\right)} & \text{dla } -1,000 \text{ V} < E < -0,324 \text{ V} \end{cases} \quad (98)$$

Powyższa złożona funkcja opisująca zależność natężenia prądu od potencjału została skonstruowana z dwóch składowych, ponieważ znaczący zanik konwekcji w okolicy potencjału -0,3 V sprawia, że kształt krzywej  $I-E$  jest zbyt złożony, by możliwe było jej opisanie jedną zależnością. Jest to zgodne z dość istotną zmianą charakterystyki fizycznej układu, który z konwekcyjnego staje się bezkonwekcyjny dla odpowiednio ujemnych potencjałów. Dodatkowo niski prąd występujący przy potencjałach bardziej ujemnych niż -0,3 V również traktuję jako stacjonarny. Ponieważ prąd ten jest stosunkowo niski w porównaniu ze stacjonarnym prądem płynącym w obecności konwekcji, przybliżenie to nie powinno znacząco wpływać negatywnie na wyniki analizy, a w ogromnym stopniu ułatwia ono obliczenia.

Dopasowane wartości parametrów  $A$ ,  $B_1$ -  $B_5$  i  $C_1$  wraz z ich odchyleniami standardowymi zestawilem w Tabeli 1.

*Tabela 1 Współczynniki teoretycznej zależności  $I-E$  (98) dopasowanej do krzywej eksperymentalnej z Rys. 51*

Dla $-0,324 \text{ V} \leq E < 0,465 \text{ V}$			Dla $-1,00 \text{ V} < E < -0,324 \text{ V}$		
Parametr	Wartość	Odchylenie standardowe	Parametr	Wartość	Odchylenie Standardowe
$A$	0,01709	$7,2 \times 10^{-5}$	$C_1$	$7,4852 \cdot 10^{-4}$	$5,41 \times 10^{-6}$
$B_1$	+ 0,02388	$5,3 \times 10^{-4}$	$C_2$	0,10495	0,01355
$B_2$	-0,08661	0,00336	$C_3$	0,07057	0,00196
$B_3$	+ 0,22815	0,01071			
$B_4$	+ 0,24875	0,02726			
$B_5$	-1,84318	0,06519			

### 7.4.3. Liniowa analiza stabilności analizowanego układu dynamicznego

#### 7.4.3.1. Przypadek jednowymiarowy

Najprostszy sposób analizy odnosi się jedynie do równania (86), które wiąże dynamikę zmian potencjału elektrody z chwilowym natężeniem prądu. Liniowa stabilność stanu stacjonarnego w tym układzie jest badana przez rozwinięcie prawej strony równania (86) w szereg Taylora, w otoczeniu potencjału odpowiadającego stanowi stacjonarnemu:

$$\frac{dE}{dt} \cong \left( \frac{df}{dE} \right)_{ss} (E - E_{ss}) = -\frac{1}{C_d A} \left[ \frac{1}{R_s} + \left( \frac{dI_f}{dE} \right)_{ss} \right] (E - E_{ss}) \quad (99)$$

Oczywistą konsekwencją tych przekształceń jest wyprowadzenie opisywanego wcześniej w Rozdziale 4.3.2.1 warunku wystąpienia niestabilności, związanej z pojawieniem się bifurkacji siodło-węzeł, prowadzącej do pomnożenia stanów stacjonarnych. Pojawia się ona, gdy  $R_s \geq -(dE/dI_f)$ .

#### 7.4.3.2. Przypadek dwuwymiarowy

Zgodnie z zasadami liniowej analizy stabilności dla 2-wymiarowych układów dynamicznych, opisanymi w Rozdziale 4.3.2.2, stabilność stanów stacjonarnych i powiązanych z nimi trajektorii fazowych bada się sprawdzając ślad ( $Tr$ ) i wyznacznik ( $Det$ ) macierzy Jacobiego  $J$  uzyskanej z równań zlinearyzowanych dookoła odpowiedniego stanu stacjonarnego.

Zależność natężenia prądu faradajowskiego od potencjału elektrody została podzielona na dwie zależności: równanie (94) opisujące bezpośrednią zależność natężenia prądu od aktualnej grubości nernstowskiej warstwy dyfuzyjnej oraz równanie (98), opisujące dynamikę zmian grubości nernstowskiej warstwy dyfuzyjnej jako zależną od szybkości dyfuzji i konwekcji, zależnej z kolei od potencjału elektrody. Matematyczny zapis odpowiednich pochodnych składających się na macierz Jacobiego, zawarty został w równaniach (100) i (101):

$$\frac{dE}{dt} = \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right)_{ss} (E - E_{ss}) + \left( \frac{\partial f}{\partial \delta} \right)_{ss} (\delta - \delta_{ss}) = \left( \frac{-1}{C_d A R_s} \right)_{ss} (E - E_{ss}) - \left( \frac{n F D_{ox} c_{ox}^0}{C_d \delta^2} \right)_{ss} (\delta - \delta_{ss}) \quad (100)$$

$$\frac{d\delta}{dt} = \left(\frac{\partial g}{\partial E}\right)_{ss} (E - E_{ss}) + \left(\frac{\partial g}{\partial \delta}\right)_{ss} (\delta - \delta_{ss}) = -2 \left(\frac{dv}{dE}\right)_{ss} (E - E_{ss}) - \left(\frac{2D_{ox}}{\delta^2}\right)_{ss} (\delta - \delta_{ss}) \quad (101)$$

Odpowiednia macierz Jacobiego ma następującą postać:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{ss} & \left(\frac{\partial f}{\partial \delta}\right)_{ss} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial E}\right)_{ss} & \left(\frac{\partial g}{\partial \delta}\right)_{ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{C_d A R_s} & -\left(\frac{n F D c_{ox}^0}{C_d \delta^2}\right)_{ss} \\ -2 \left(\frac{dv}{dE}\right)_{ss} & -\left(\frac{2D_{ox}}{\delta^2}\right)_{ss} \end{bmatrix} \quad (102)$$

a jej ślad i wyznacznik wynoszą, odpowiednio:

$$Tr(\mathbf{J}) = \left[ -\frac{1}{C_d A R_s} - \left(\frac{2D_{ox}}{\delta^2}\right)_{ss} \right] \quad (103)$$

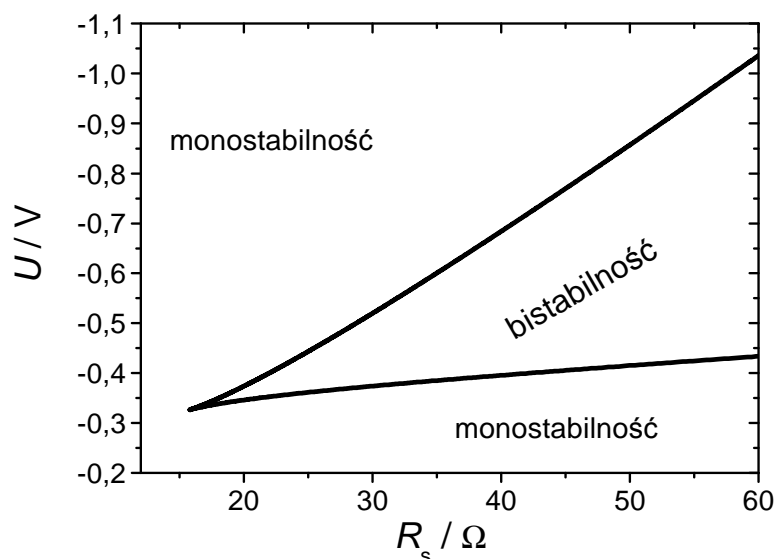
$$\begin{aligned} Det(\mathbf{J}) &= \left(\frac{1}{C_d A R_s}\right) \left(\frac{2D_{ox}}{\delta^2}\right)_{ss} - 2 \left(\frac{n f D_{ox} c_{ox}^0}{C_d \delta}\right) \left(\frac{dv}{dE}\right)_{ss} \\ &= \left[ \frac{1}{R_s} + \left(\frac{dI}{dE}\right)_{ss} \right] \left(\frac{2D_{ox}}{C_d A \delta^2}\right)_{ss} \end{aligned} \quad (104)$$

gdzie  $(dv/dE)_{ss}$  wynika z równania (93):

$$\left(\frac{dv}{dE}\right)_{ss} = -\frac{1}{n F A c_{ox}^0} \left[ \frac{dI_{f,ss}(E)}{dE} \right]_{ss} \quad (105)$$

Bifurkacja siodło-węzeł występuje dla wyznacznika  $Det(\mathbf{J}) = 0$ , natomiast bifurkacja Hopfa wymaga spełnienia równocześnie następujących warunków:  $Tr(\mathbf{J}) = 0$  i  $Det(\mathbf{J}) > 0$ . Dla opisanego tu modelu oznacza to, że - jak wynika z równania (103) - warunek  $Tr(\mathbf{J}) = 0$  nie może zostać spełniony, czyli bifurkacja Hopfa (i zarazem oscylacje będące jej wynikiem) jest niemożliwa. Zgadza się to z obserwacjami eksperymentalnymi, ponieważ w warunkach stałego zewnętrznego napięcia  $U$  nie zaobserwowałem wykształconego, dobrze zdefiniowanego zachowania oscylacyjnego, a co najwyżej chaotyczne fluktuacje prądu o niewielkiej amplitudzie, których źródłem był nieregularny ruch konwekcyjny płaskiej elektrody rtęciowej. Z kolei warunek  $Det(\mathbf{J}) = 0$ , w odniesieniu do równania (104) prowadzi do wniosku analogicznego do dobrze znanego warunku na wystąpienie bifurkacji siodło-węzeł  $R_s = -(dE/dI)$  dla układu jednowymiarowego, uzyskanego już w równaniu (99). Taki wniosek wydaje się zrozumiały, jeśli układ nie przejawia oscylacji, możliwych dla układu dwuwymiarowego, a jedynie bistabilność.

Odpowiadający tym warunkom diagram bifurkacji, w układzie współrzędnych  $(U, R_s)$ , stworzony z punktów, w których występuje bifurkacja siodło-węzeł, przedstawiłem na Rys. 52.



Rys. 52 Diagram bifurkacji układu dynamicznego zlinearyzowanego zgodnie z równaniami (100) i (101), pokazujący punkty, w których występuje bifurkacja siodło-węzeł w zakresie parametrów  $(U, R_s)$  stosowanych w moich badaniach eksperymentalnych [II]

Izokliny główne układu (94) i (97), określone są przez warunki, odpowiednio,  $dE/dt = 0$  i  $d\delta/dt = 0$ . Izoklina główna  $E$  jest zatem definiowana następująco:

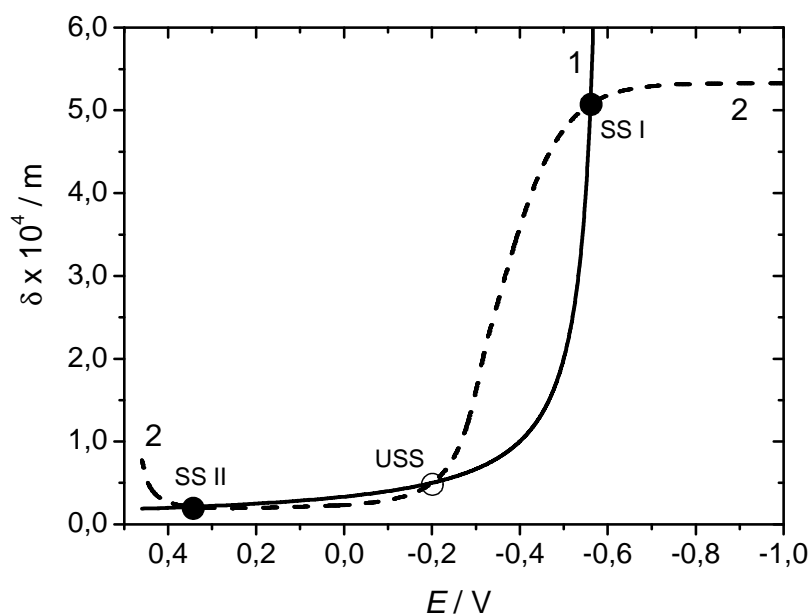
$$\delta_1(E) = \frac{nFAD_{\text{ox}}c_{\text{ox}}^0R_s}{E - U} \quad (106)$$

Równanie izokliny głównej  $E$  ma dodatnie (fizycznie uzasadnione) rozwiązania tylko dla  $E > U$ , który to warunek jest zawsze spełniony w świetle zależności:  $E = U - I \cdot R_s$ , ponieważ, zgodnie z przyjętą konwencją, prąd redukcji (jedyne płynący w modelowanym układzie) ma znak ujemny oraz opór szeregowy może przyjmować tylko dodatnie wartości.

Równanie drugiej izokliny głównej  $\delta$  to przekształcone równanie (91), połączone z równaniem (93):

$$\delta_2(E) = \frac{D_{ox}}{v_{ss}(E)} = -\frac{nFAD_{ox}c_{ox}^0}{I_{f,ss}(E)} \quad (107)$$

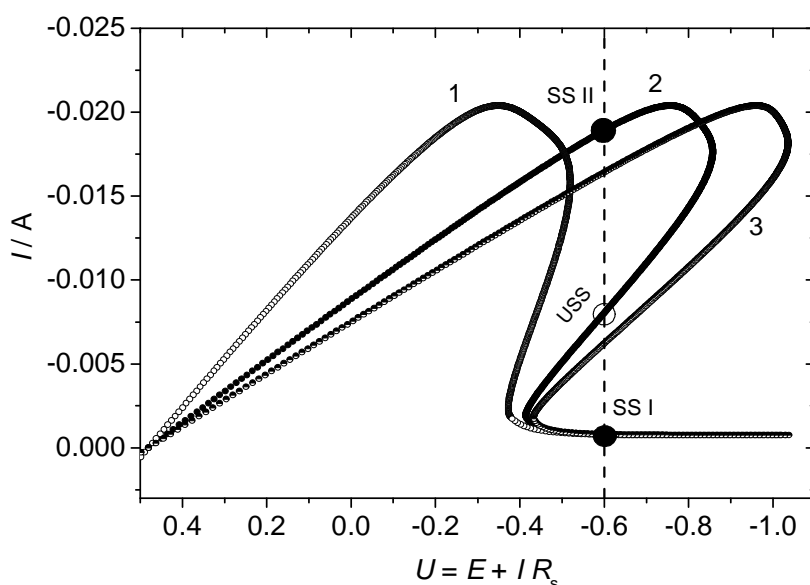
Przykładowe przebiegi obu izoklin pokazuje Rys. 53



Rys. 53 Izokliny głównego układu dynamicznego (94) i (97), odpowiadające równaniom (106) - krzywa 1 i (107) - krzywa 2 dla  $U = -0,6V$  i  $R_s = 50 \Omega$  (zachowanie bistabilne). Kółka wypełnione oznaczają stabilne stany stacjonarne (SS I, SS II), podczas gdy kółko puste – niestabilny stan stacjonarny (USS) [II]

Dodatkowo interesujące może być porównanie Rys. 52 i Rys. 53 z diagramami stanów stacjonarnych, uzyskanymi poprzez przesunięcie zależności  $I-E$  dla stanu stacjonarnego (równanie (98)), wzdłuż osi potencjału o odpowiednie spadki omowe  $IR_s$ , co prowadzi do skonstruowania zależności w układzie  $I-U$ .

Na Rys. 54 pokazane są trzy przebiegi  $I-U$  dla przykładowych wartości oporu szeregowego  $R_s$ .



Rys. 54 Krzywe  $I$ - $U$  uzyskane z teoretycznej zależności  $I$ - $E$  (równanie (99)) poprzez przesunięcie dopasowanej krzywej z Rys. 51, wzdłuż osi potencjału, o spadki omowe  $IR_s$ , dla trzech przykładowych wartości  $R_s = 30 \, \Omega$  (1),  $50 \, \Omega$  (2),  $60 \, \Omega$  (3). Dla  $R_s = 50 \, \Omega$  pionowa przerywana linia odpowiadająca  $U = -0,60 \, \text{V}$  przecina 2 stabilne (SS I, SS II •) i jeden niestabilny (USS, O) stan stacjonarny, którego parametry (po przeliczeniu  $U$  z powrotem na  $E$  dla trzech zaznaczonych prądów  $I$ ) są zgodne z wartościami potencjału  $E$  dla 3 punktów przecięcia izoklin głównych z Rys. 53 [II]

Co istotne, zakresy bistabilności, objawiające się na tych wykresach, odpowiadają zakresom przewidzianym przez diagram bifurkacji z Rys. 52. Dodatkowo, potencjały  $E$  odpowiadające (po odjęciu spadków omowych  $IR_s$  od napięcia  $U$ ) stabilnym i niestabilnym stanom stacjonarnym dla  $R_s = 50 \, \Omega$  są również zgodne z tymi wyznaczonymi na podstawie izoklin głównych z Rys. 53. Pokazane zgodności potwierdzają poprawność całej analizy stabilności związanej z zachowaniem bistabilnym.

#### 7.4.4. Możliwości i ograniczenia modelu

Zaprezentowany powyżej model jest oczywiście dalece uproszczony. Poza wymienionymi wyżej założeniami, nie bierze on pod uwagę możliwych bifurkacji nieliniowych. Nie uwzględnia również histerezy włączania i wyłączania konwekcji wraz z cykliczną zmianą potencjału elektrody. Dodatkowo zaniedbuje takie szczegóły, jak niehomogeniczny rozkład prędkości konwekcji i związanej z nią grubości warstwy dyfuzyjnej w różnych miejscach



powierzchni elektrody oraz zmiany kształtu i wielkości powierzchni elektrody wywołane zmianami napięcia powierzchniowego. Wszystkie te, możliwe w rzeczywistym układzie, szczegóły są zastąpione przez pojedyncze, uśrednione wartości szybkości konwekcji, grubości warstwy dyfuzyjnej Nernsta, prądu faradajowskiego i potencjału elektrody. Ponadto, powyższy model można by było rozbudować w celu bardziej złożonego opisu badanego układu. Na przykład, zależność  $v(E)$  z równania (97) można rozszerzyć tak, by uwzględniała obserwowaną eksperymentalnie histerezę szybkości konwekcji w funkcji cyklicznej zmiany potencjału elektrody, również w przypadku braku znaczących spadków omowych.

Model ten jednak jest dobrym przykładem tego, jak można opisać zasadniczy „rdzeń” układu przejawiającego dynamiczne niestabilności, związane z obszarem N-NDR wywołanym przez konwekcję i przewiduje występowanie bistabilności, zgodne z moimi wynikami eksperymentalnymi.

#### 7.4.5. Transformacja do zmiennych bezwymiarowych

Opisany powyżej model wykorzystywał rzeczywiste zmienne i parametry układu elektrochemicznego, co pozwalało przejrzysto ukazać zbieżność jego eksperymentalnych i modelowych właściwości. W celu bardziej ogólnego przedstawienia tego układu dynamicznego, użyteczne może być wprowadzenie następujących zmiennych bezwymiarowych:

bezwymiarowy potencjał elektrody: 
$$e = \frac{nF}{RT} E$$

bezwymiarowe napięcie zewnętrzne: 
$$u = \frac{nF}{RT} U$$

bezwymiarowa prędkość konwekcji: 
$$\varphi = \frac{\sqrt{A}}{D_{ox}} v$$

bezwymiarowa grubość warstwy dyfuzyjnej Nernsta: 
$$\Delta = \frac{\delta}{\sqrt{A}}$$

bezwymiarowy czas: 
$$\tau = \frac{2D_{ox}}{A} t$$

Równania (94) i (97) przybierają wtedy odpowiednią bezwymiarową postać:

$$\varepsilon \frac{de}{d\tau} = \frac{u - e}{\rho} + \frac{1}{\Delta} \quad (108)$$

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = \frac{1}{\Delta} - \varphi \quad (109)$$

gdzie  $\varepsilon$  i  $\rho$  to bezwymiarowe parametry, których wartości zależą, odpowiednio, od pojemności warstwy podwójnej na jednostkę powierzchni  $C_d$  oraz od oporu szeregowego  $R_s$ :

$$\varepsilon = \frac{2RTC_d}{n^2 F^2 \sqrt{A} c_{ox}^0}$$

$$\rho = \frac{n^2 F^2 \sqrt{A} c_{ox}^0 D_{ox} R_s}{RT}$$

## 7.5. Podsumowanie badań z użyciem elektrody rtęciowej.

W moich badaniach przeanalizowałem wpływ różnych czynników eksperymentalnych na spontaniczne pojawianie się konwekcji towarzyszącej elektoredukcji jonów  $Hg^{2+}$  i  $Hg_2^{2+}$  na elektrodzie rtęciowej. Pokazałem, że konwekcja może być inicjowana jedynie dla dodatniego ładunku powierzchni rtęci, ale zakres potencjału jej występowania może też rozciągać się na wartości. Wyniki moich badań wskazują, że konwekcja ulega wzbudzeniu łatwiej podczas elektoredukcji jonów  $Hg^{2+}$  niż podczas elektoredukcji jonów  $Hg_2^{2+}$ , najprawdopodobniej w wyniku zwiększenia gradientów napięcia powierzchniowego w wyniku reakcji synproporcjonowania metalicznej rtęci i jonów  $Hg^{2+}$ , poprzedzającej proces elektoredukcji jonów rtęci. Oprócz potwierdzenia wcześniejszych doniesień o występowaniu nietrwałych struktur konwekcyjnych o owalnym kształcie, zaobserwowałem, prawdopodobnie po raz pierwszy, oscylacje potencjostatyczne i bistabilność w tym układzie. Zaobserwowałem też, także po raz pierwszy, oscylacje galwanostatyczne w tym układzie, wzbogaconym o obecność jonów  $Cl^-$  i powstającego w wyniku ich reakcji z jonami  $Hg(I)$  kalomelu. Wynikiem moich badań jest zatem skonstruowanie nowego bistabilnego układu elektrochemicznego, w którym przełączanie pomiędzy stanami następuje na drodze pojawiania się/wyłączania się

konwekcji. Opierając się na wynikach moich eksperymentów zaproponowałem zarys mechanizmu dla obserwowanych oscylacji i bistabilności.

Badania eksperymentalne zostały uzupełnione przez skonstruowanie teoretycznego modelu opisującego niestabilności natury konwekcyjnej podczas redukcji jonów  $\text{Hg}^{2+}$  na płaskiej elektrodzie rtęciowej. Przeprowadzona analiza matematyczna tego modelu potwierdziła brak oscylacji natężenia prądu w warunkach stałego zewnętrznego napięcia oraz występowanie bistabilności w warunkach cyklicznej zmiany potencjału, uzasadniając zgodność modelu z eksperymentem w kluczowych dla dynamicznych niestabilności elementach.

## **8. Badania dynamicznych niestabilności w procesie anodowego roztwarzania elektrody wanadowej w roztworze kwasu fosforowego i innych kwasów**

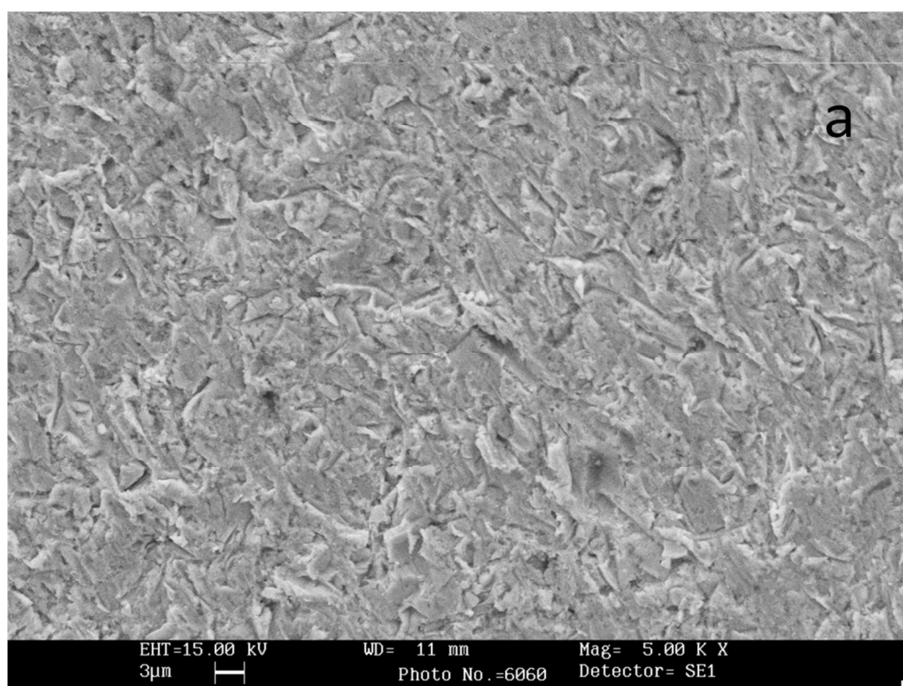
### **8.1. Wstępna charakterystyka elektrochemiczna układu V/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

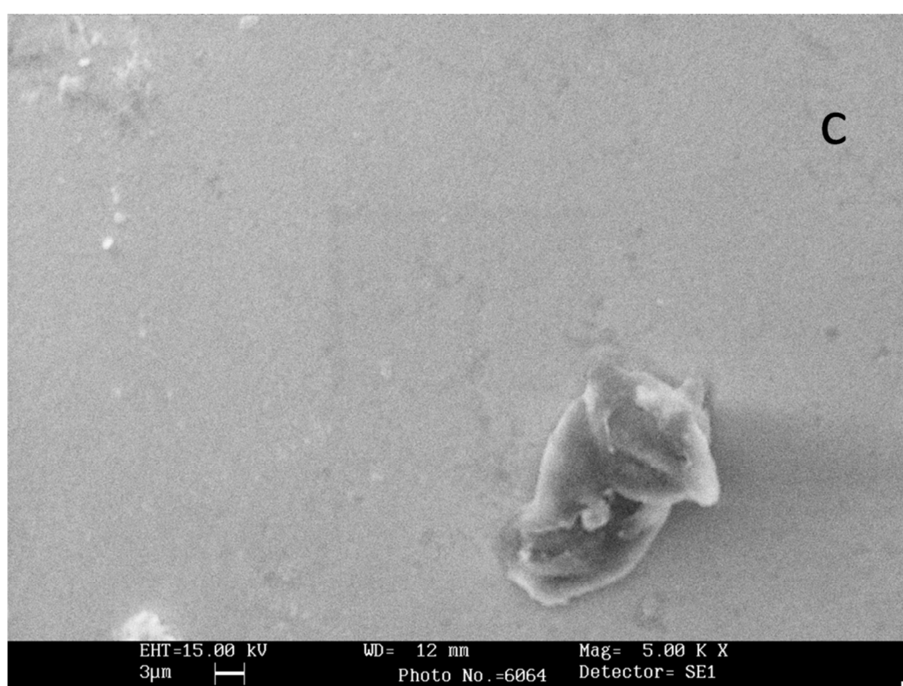
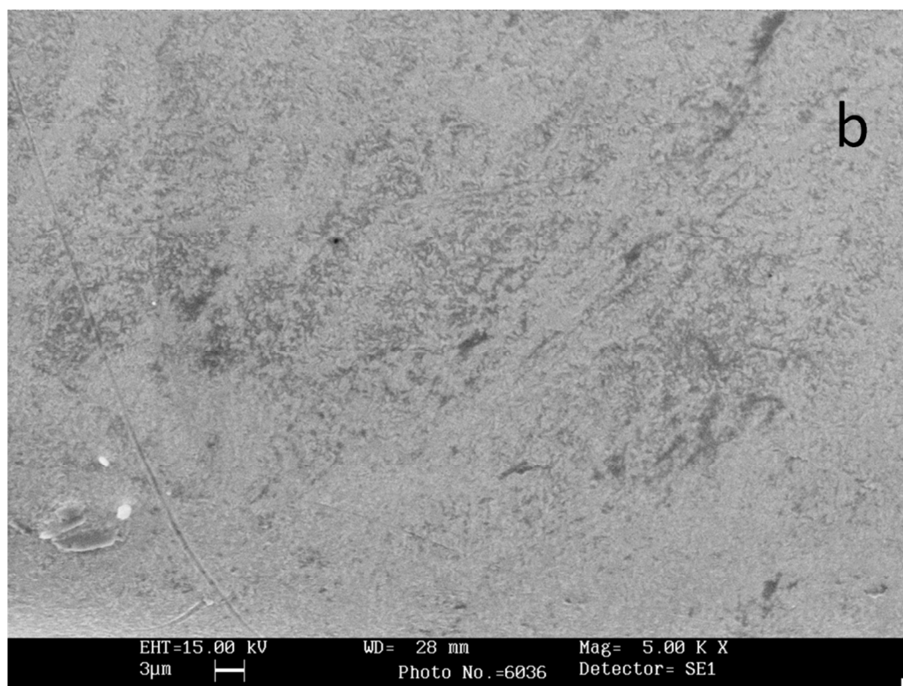
W drugiej części moich badań zająłem się poszukiwaniem dynamicznych niestabilności w procesach przebiegających na stałej elektrodzie – wanadowej. W celu wyznaczenia optymalnych warunków występowania tego typu zjawisk w anodowym roztwarzaniu elektrody wanadowej przeprowadziłem wstępne badania na różnych stacjonarnych elektrodach o średnicy od 1 mm do 6 mm, o różnym stężeniu i różnych wariantach konstrukcji tej elektrody (elektroda dotykająca jedynie menisku roztworu, elektroda zanurzona w roztworze na określoną głębokość, elektroda umieszczona w teflonowej osłonie) w roztworach kwasu fosforowego(V). Badania te wykazały, że dla potencjałów elektrody i stężeń kwasu fosforowego tak dobranych, aby wzbudziły się oscylacje, gęstość prądu elektroutleniania płynąca w układzie jest znacznie wyższa (gęstość prądu od 1 do 3 A·cm<sup>-2</sup>) niż we wcześniej badanych układach tego typu. Dla porównania, Albahadily i Schell [80] podczas elektroroztwarzania miedzi w kwasie fosforowym(V) rejestrowali maksymalną gęstość prądu podczas oscylacji rzędu zaledwie 0,03 A·cm<sup>-2</sup>. Oprócz różnic we właściwościach chemicznych wanadu i miedzi oraz ich połączeń (elektroda wanadowa wykazuje mniejszy stopień pasywacji), jedną z innych przyczyn wysokich rejestrowanych gęstości prądu jest to, że swoje pomiary prowadziłem w wyższych temperaturach niż te, dla których opisano roztwarzanie miedzi.

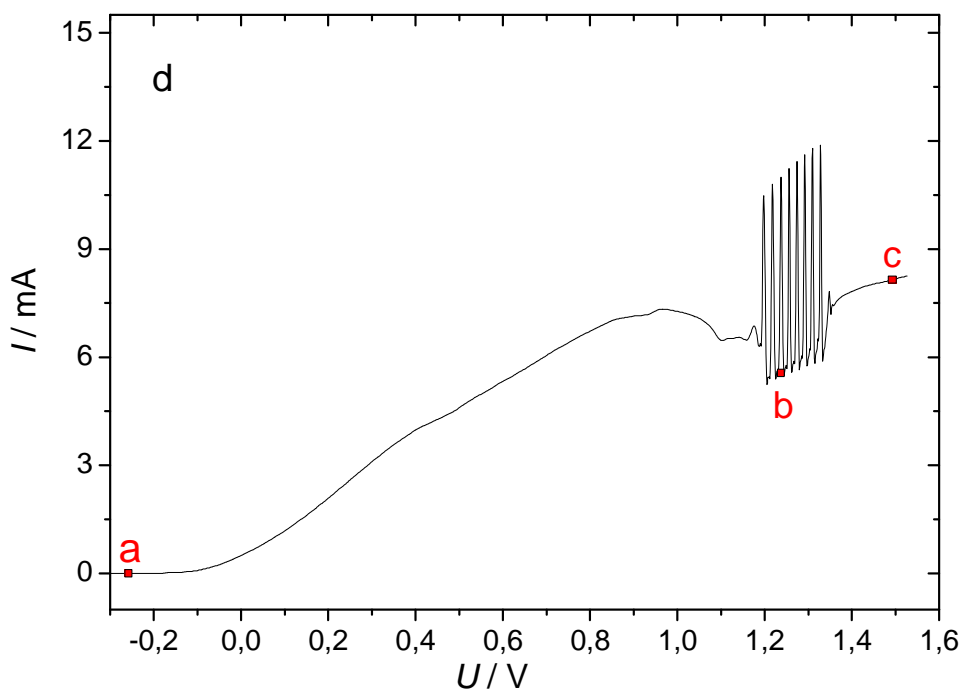
Stosunkowo wysokie rejestrowane przeze mnie gęstości prądu oznaczają, innymi słowy, że elektroda wanadowa jest roztwarzana stosunkowo szybko, co okazało się źródłem dodatkowych, znaczących trudności podczas pomiarów eksperymentalnych. Długotrwałe pomiary (trwające powyżej 10 minut) były zatem praktycznie niemożliwe z powodu postępującej, znaczącej zmiany stanu elektrody. Nawet podczas krótszych pomiarów pojawiał się zauważalny dryf stanu układu, rozumiany jako stale zmieniający się prąd utleniania, także poza obszarem oscylacji. Aby zapewnić znaną i stałą wielkość powierzchni elektrody, w poszczególnych pomiarach używałem elektrody z drutu wanadowego osadzonego w teflonie, która była szczególnie wrażliwa na ubytek wanadu w wyniku

roztwarzania – w trakcie pomiaru powierzchnia elektrody cofała się w głąb warstwy teflonu tworząc wnękę, wewnątrz której transport produktów roztwarzania elektrody wanadowej był utrudniony. Porowata warstwa soli osadzała się w takiej wnęcie szybciej, co utrudniało transport produktów utleniania elektrody i modyfikowało właściwości układu. Dlatego niezbędne było regularne ścieranie nadmiaru teflonu w celu wyrównania powierzchni teflonu i wanadu – nie rzadziej niż co kilka minut trwania pomiaru. W wyniku wszystkich tych trudności niemożliwe było pełne i dokładne zbadanie niestabilności w omawianym układzie, ponieważ nawet podczas eksperymentów z wirującą elektrodą dyskową (opisanych niżej), badany układ znajdował się zawsze w stanie co najwyżej quasistacjonarnym. Co prawda dla wyższych stężeń  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (od  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  do  $15 \text{ mol dm}^{-3}$ ) dryf stanu układu był nieznaczny, dzięki silniejszej wtedy pasywacji powierzchni elektrody i, co za tym idzie, wolniejszemu roztwarzaniu elektrody wanadowej, jednak w takich warunkach oscylacje nie występowały, dlatego ten zakres stężeń  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nie był badany.

Zdjęcia powierzchni elektrody (Rys. 55) wykonane techniką SEM (Scanning Electron Microscopy) bezpośrednio po zakończeniu jej anodowego roztwarzania (przerywanego na różnych etapach) pokazały, że jej powierzchnia (wstępnie przygotowana przez szlifowanie papierem ściernym) ulega stopniowemu wygładzeniu w trakcie elektroroztwarzania wanadu. Obrazy te uzasadniają przyjęcie w późniejszych rozważaniach umiarkowanego współczynnika szorstkości powierzchni.

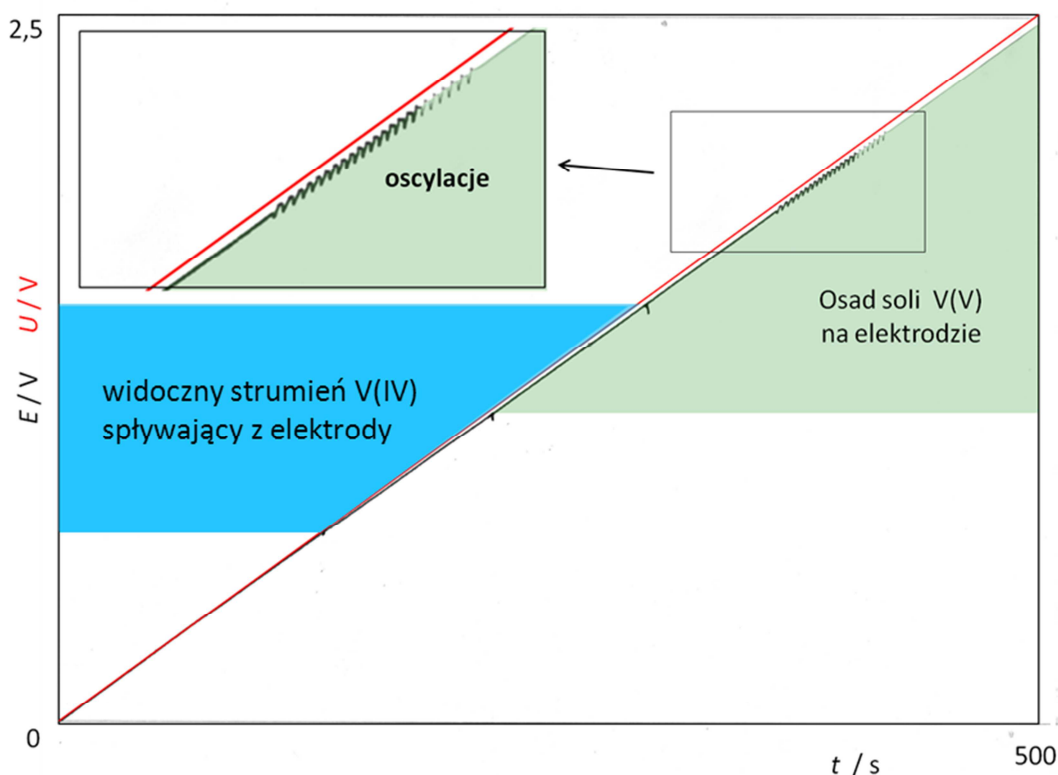






Rys. 55 (a-c) Zdjęcia SEM (Scanning Electron Microscopy) ukazujące różnice w szorstkości powierzchni elektrody wanadowej: (a) przed anodowym utlenianiem w środowisku  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , (b) po przerwaniu elektROUTLENIANIA w trakcie oscylacji i (c) po zakończeniu pojedynczego liniowego przebiegu w pełnym zakresie potencjałów do obszaru niewykazującego oscylacji; (d) pełna anodowa charakterystyka I-U elektrody wanadowej w kontakcie z  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$  z zaznaczonymi potencjałami, dla których przerwano pomiar w celu wykonania zdjęć (a)-(c) [III]

Na Rys. 56 zamieściłem przebieg narzuconej zależności  $U-t$  i równocześnie zarejestrowanej zależności  $E-t$ . Ich porównanie dowodzi, że spadki omowe występujące w układzie pomiarowym są na tyle niewielkie, że nie wprowadzają istotnej różnicy między zewnętrznym napięciem  $U$  i potencjałem elektrody wanadowej  $E$ . Dokonywane jednocześnie ze zmianą napięcia wizualne obserwacje, zamieszczone również na Rys. 56, potwierdzają, że oscylacje występują w zakresie potencjałów, w którym obserwujemy jedynie wydzielanie zielonego osadu soli wanadu(V)/wanadu(IV) o prawdopodobnym wzorze  $\text{H}_{0,2}\text{VOPO}_4$  [81], dla potencjałów wyższych niż te, dla których można obserwować tworzenie się w znacznych ilościach jonów wanadu(IV) o intensywnie niebieskiej barwie. Oznacza to, że oscylacje natężenia prądu nie są wywołane tak dużymi zmianami potencjału elektrody  $E$ , by zmieniał się stopień utlenienia wanadu w głównym produkcie powstającym w wyniku elektROUTLENIANIA elektrody wanadowej.



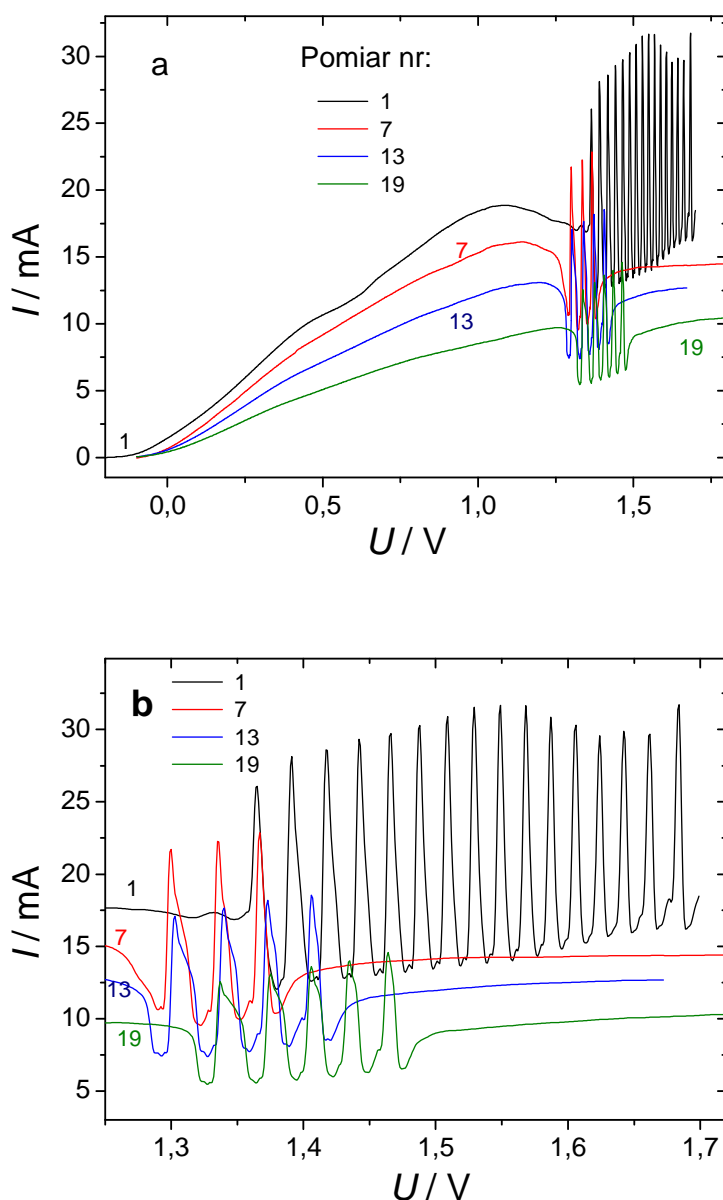
Rys. 56 Zmiany napięcia  $U$  i potencjału  $E$  elektrody mierzone w układzie zbudowanym z dwóch potencjostatów. Pierwszy potencjostat mierzył rzeczywisty potencjał elektrody  $E$  (czarna linia) w zależności od zewnętrznego napięcia  $U$  (czerwona linia) narzuconego przy pomocy drugiego potencjostatu. Odległość między liniami odpowiada spadkom omowym, które są proporcjonalne do płynącego w układzie prądu zgodnie z zależnością  $I = (U - E)/R_s$ . Kolorowe pola opisują zakres potencjału, dla którego obserwowany był spływający z elektrody intensywnie niebieski strumień wanadu(IV) oraz zielony osad soli wanadu na mieszanym stopniu utlenienia +IV i +V.

## 8.2. Oscylacje prądu podczas elektrozotwarzania stacjonarnej elektrody wanadowej w roztworze $H_3PO_4$

Wstępne eksperymenty, w których elektrodę pracującą stanowił drut wanadowy pozostający w kontakcie z meniskiem utworzonym przez roztwór  $H_3PO_4$  o stężeniu  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ , ukazały typowy przebieg zjawisk obserwowanych w warunkach potencjodynamicznych: wraz z narastającym potencjałem anodowy prąd rozwarzania wanadu wzrastał aż do osiągnięcia lokalnego maksimum, po którym następował spadek prądu, oznaczający powstanie obszaru o ujemnym nachyleniu krzywej  $I-E$ , a następnie pojawiały się oscylacje. Oscylacje te mogły występować zarówno w obszarze NDR jak i bezpośrednio po nim, gdzie prąd rósł ponownie,

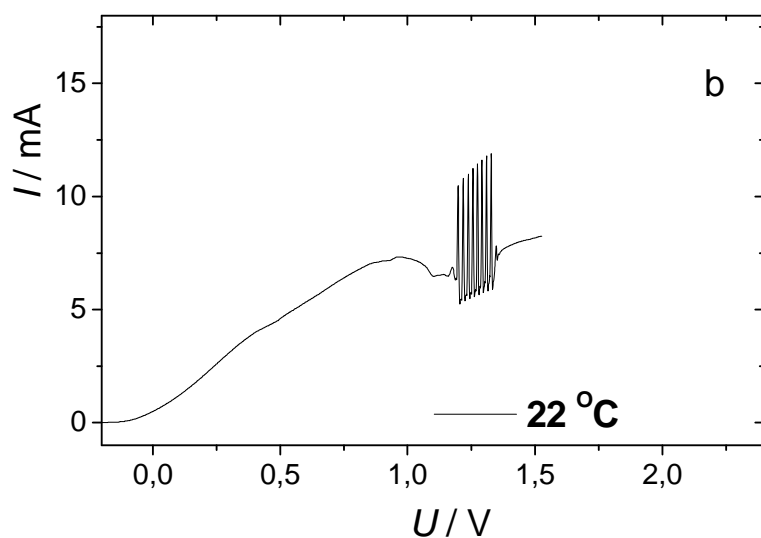
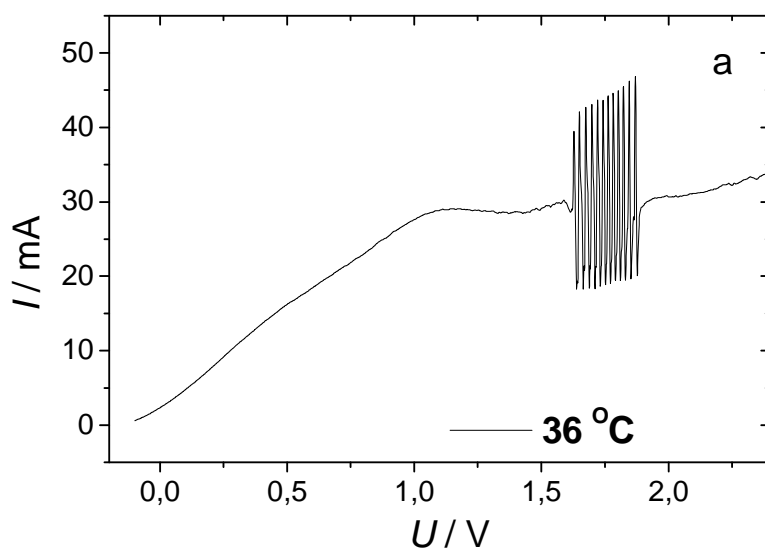


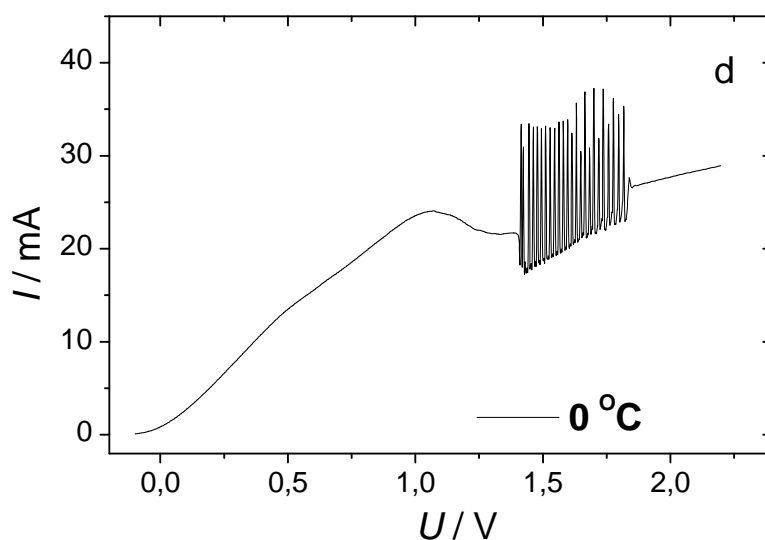
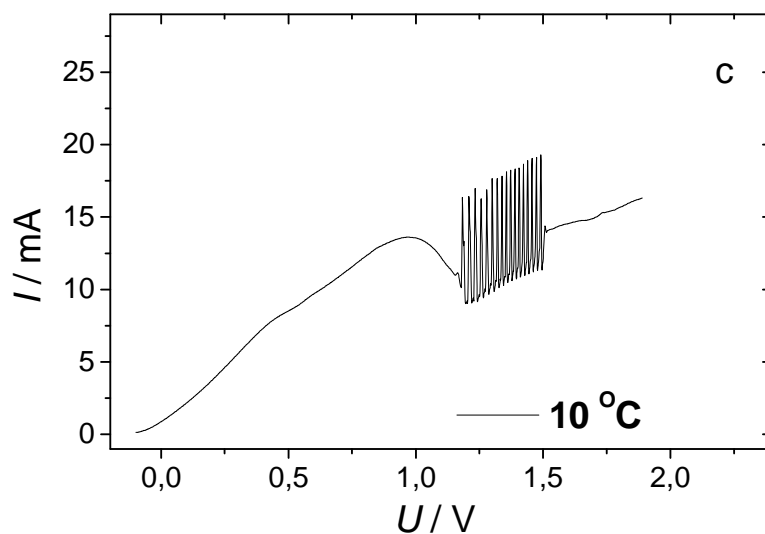
przez co korelacja tych niestabilności wyłącznie z obszarem NDR nie jest jednoznaczna. Po osiągnięciu dostatecznie dodatniego potencjału oscylacje zanikały. Porównanie bezpośrednio po sobie zarejestrowanych przebiegów potencjodynamicznych, dla tych samych warunków, bez odnawiania powierzchni elektrody, pokazało ciągły dryf parametrów układu wywołany zmianą stanu powierzchni elektrody w trakcie pomiaru (Rys. 57).



Rys. 57 (a) Typowe potencjodynamiczne zależności  $I$ - $U$  ( $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) dla wybranych kolejnych (bez odnawiania powierzchni elektrody) pomiarów, polegających na anodowej polaryzacji stacjonarnej elektrody wanadowej ( $\phi = 1 \text{ mm}$ ) w kontakcie z roztworem  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $t = 23^\circ \text{C}$ ); (b) powiększona część rysunku (a), ukazująca kształt oscylacji.  $U$  = zewnętrzne przyłożone napięcie (nie skorygowane o spadki omowe) [III]

Z wcześniejszych badań Albahadily'ego i Schella [80, 82, 83] dla układu  $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$  wynika, że obniżenie temperatury układu do  $-17\text{ }^\circ\text{C}$ , które wywołuje zwiększenie lepkości cieczy, może spowodować także wydłużenie czasu trwania i poprawienie odtwarzalności oscylacji. Analogicznej zależności można było oczekiwać również dla układu  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$ . Z tego względu w moich badaniach elektrozotwarzania wanadu wykonałem porównawcze pomiary charakterystyki oscylacji prądowych dla następujących temperatur:  $36\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $22\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$  i  $-6\text{ }^\circ\text{C}$ . Dla pierwszych czterech temperatur można istotnie zaobserwować tendencję do wydłużenia czasu trwania oscylacji (Rys. 58).

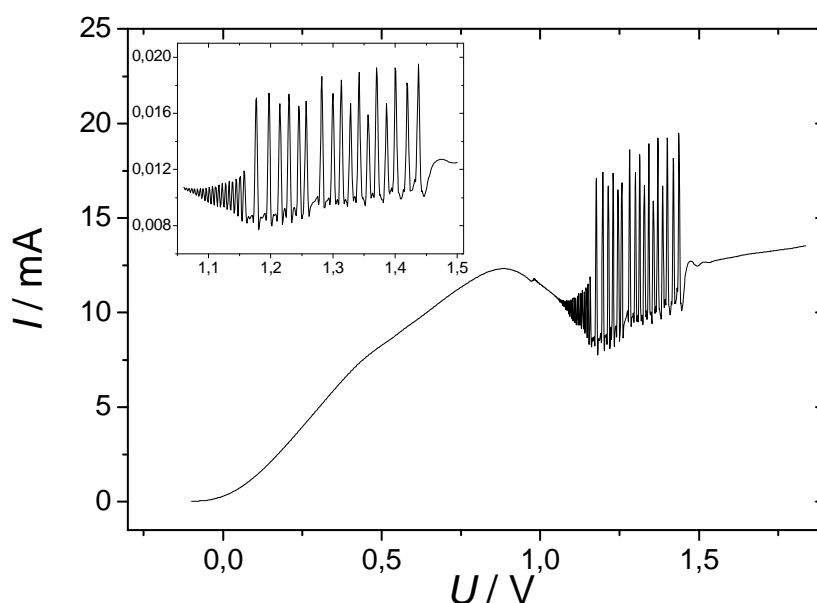




Rys. 58 Zależności  $I$ - $U$  zarejestrowane w warunkach potencjodynamicznych ( $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ) podczas elektroroztworzenia stacjonarnej elektrody wanadowej ( $\phi = 1 \text{ mm}$ ) w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ , w różnych temperaturach: (a)  $T = 36 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  oraz (d)  $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  [III]

Wielokrotne rejestrowanie zależności  $I$ - $U$  dla tej samej temperatury (z każdorazowo odświeżoną powierzchnią) pokazuje, że charakteryzują się one pewną nieodtwarzalnością. Niezmienne jednak pozostawało pojawianie się oscylacji poczynając od przebiegów niskoamplitudowych, co sugeruje wystąpienie nadkrytycznej bifurkacji Hopfa (Rys. 59).

Obniżenie temperatury do  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  spowodowało jednak, przeciwnie niż dla układu  $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$ , wystąpienie bardziej złożonego zachowania oscylacyjnego, polegającego na tym, że wraz ze wzrostem napięcia  $U$  najpierw stopniowo wzrastała amplituda oscylacji, po czym nastąpiła sekwencja oscylacji nisko- i wysoko-amplitudowych, czyli przejście do stanu oscylacji mieszanych (MMO – *Mixed Mode Oscillations*). Jednocześnie nastąpiło znaczne wydłużenie okresu oscylacji. Oscylacje typu MMO przechodzą następnie w oscylacje wyłącznie wysokoamplitudowe.



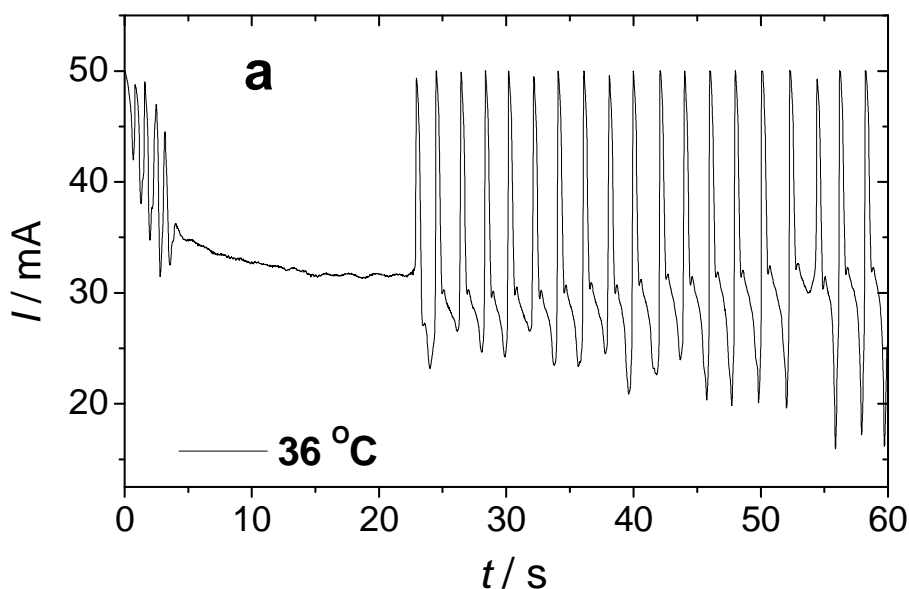
Rys. 59 Zależność  $I$ - $U$  zarejestrowana w warunkach potencjodynamicznych ( $v = 10\text{ mV s}^{-1}$ ) podczas elektroroztworzenia stacjonarnej elektrody wanadowej ( $\phi = 1\text{ mm}$ ) w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $2\text{ mol dm}^{-3}$  w temperaturze  $T = -6\text{ }^{\circ}\text{C}$  [III]

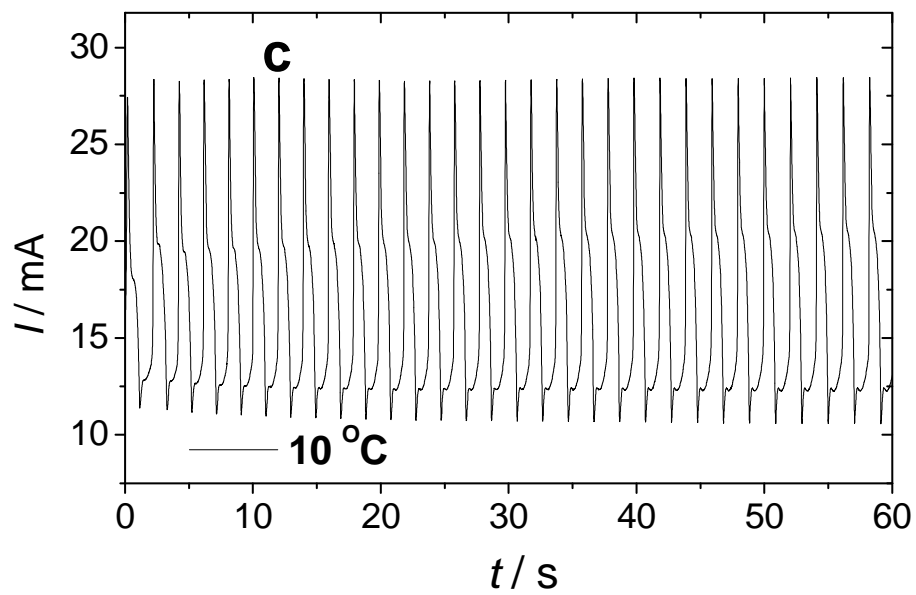
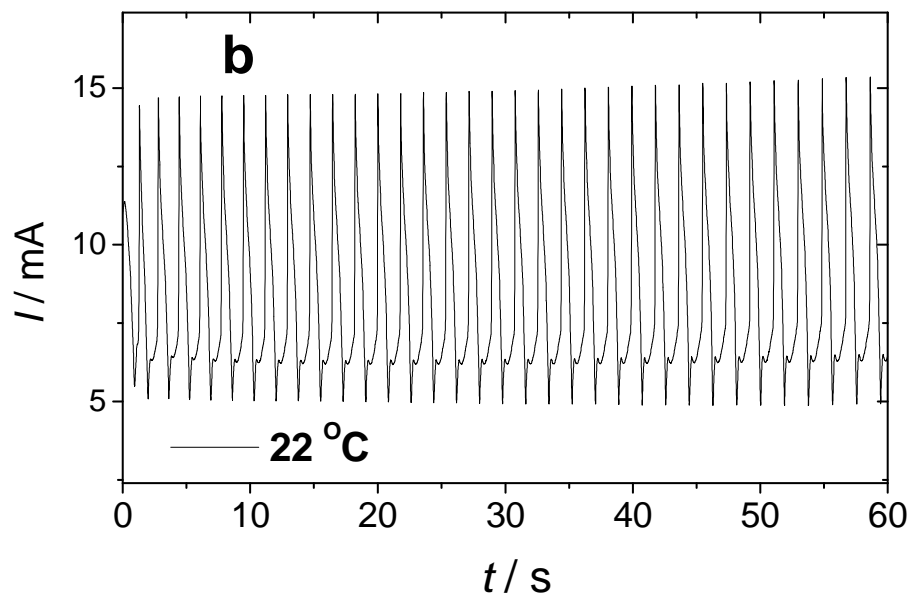
Wreszcie, dla dostatecznie dodatniego potencjału wysokoamplitudowe oscylacje nagle zanikają, podobnie jak w przypadku potencjodynamicznego ( $v = 10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) elektroroztworzenia elektrody  $\text{Ni}$  w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $1\text{ mol dm}^{-3}$  [12], gdzie zachodzi bifurkacja homokliniczna (siodło-pętla) [84]. Jednak bifurkacja taka powinna objawiać się również poprzez narastające wydłużenie okresu oscylacji przy zbliżaniu się do punktu bifurkacji, czego nie zaobserwowałem dla układu  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$  mimo wielokrotnie powtarzanych eksperymentów (być może z powodu nieuniknionego dryfu stanu układu). Nie

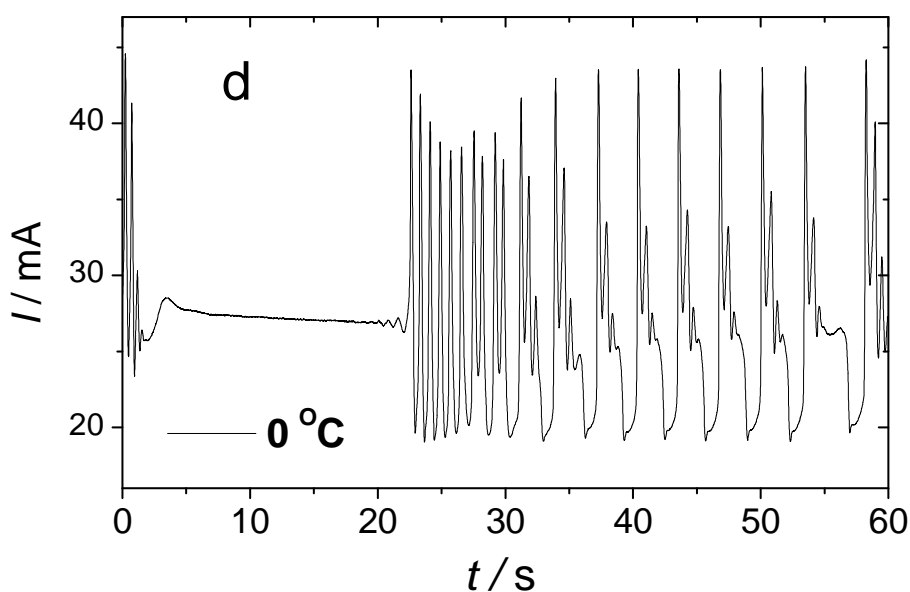
jestem więc w stanie stwierdzić z całą pewnością, czy pokazany na Rys. 59 zanik oscylacji jest związany z bifurkacją tego typu.

Z pomiarów w różnych temperaturach wynika, że w przeciwieństwie do układu  $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$ , w układzie  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$  istnieje pewne optimum temperaturowe, dla którego oscylacje mają stosunkowo nieskomplikowany kształt, natomiast stają się bardziej złożone w temperaturach powyżej lub poniżej tego optimum. Ta różnica może wynikać z odmiennej kinetyki tworzenia i właściwości strukturalnych faz stałych (warstwy pasywnej), tworzących się w obu przypadkach na ulegających roztwarzaniu elektrodach.

W celu sprawdzenia, czy potencjodynamiczny charakter eksperymentów ma wpływ na kształt oscylacji, przeprowadziłem szereg pomiarów potencjostatycznych, w analogicznych warunkach, w tym – w odpowiedniej temperaturze. Przyłożone zewnętrzne napięcia  $U$  zostały dobrane tak, aby odpowiadały zakresowi potencjałów, dla którego występują oscylacje w pomiarach potencjodynamicznych. Typowe wyniki pomiarów, dla różnych temperatur, zostały przedstawione na Rys. 60.







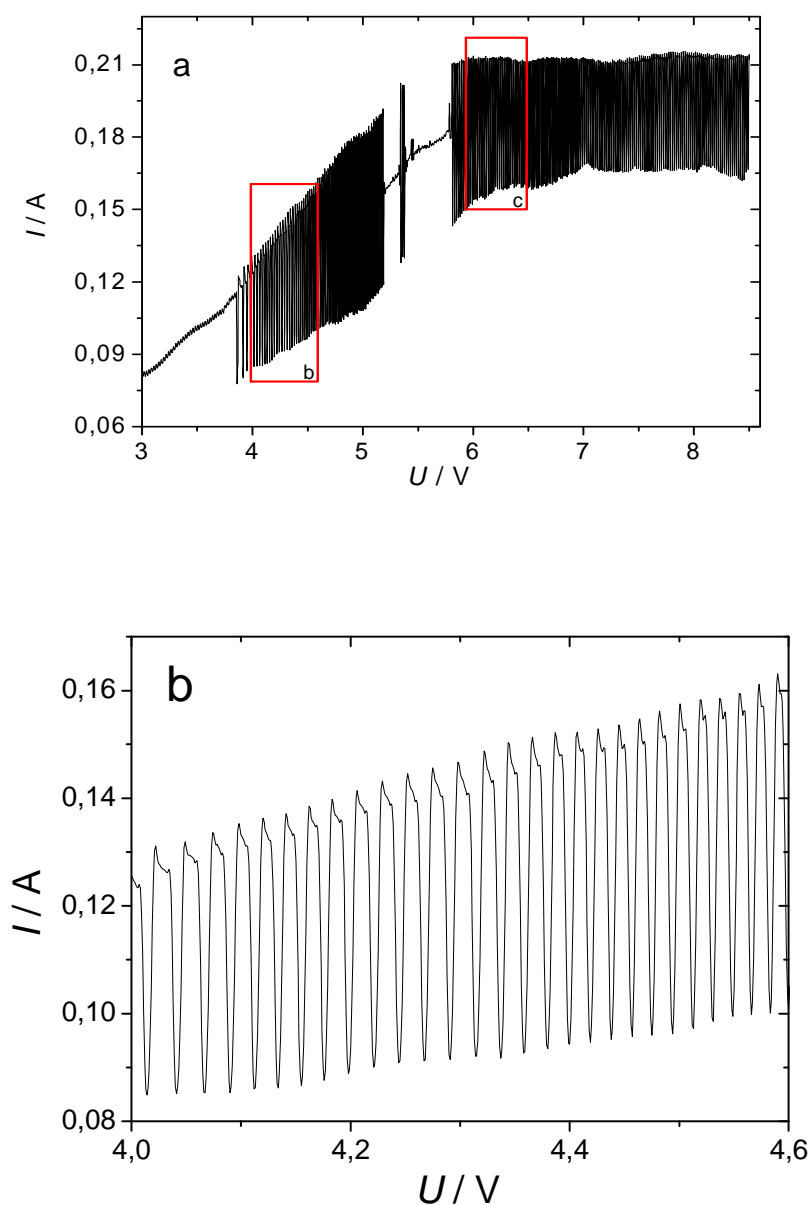
Rys. 60 Przykładowe zależności  $I$ - $t$  ( $U=\text{const}$ ), zarejestrowane podczas potencjostatycznego elektroroztwarzania stacjonarnej elektrody wanadowej ( $\phi = 1\text{mm}$ ) w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $2\text{ mol dm}^{-3}$ , dla różnych narzuconych napięć i temperatur: (a)  $U = 1,7\text{ V}$ ,  $T = 36\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $U = 1,8\text{ V}$ ,  $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c)  $U = 1,4\text{ V}$ ;  $T = 10\text{ }^\circ\text{C}$  and (d)  $U = 1,6\text{ V}$ ,  $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$  [III]

Przedstawione na Rys. 60 zależności wskazują, istnienie w pomiarach potencjostatycznych, podobnie jak w badaniach potencjodynamicznych, optymalnego zakresu temperatury, dla którego kształt i przebieg oscylacji jest stosunkowo nieskomplikowany. Dla niskich temperatur ponownie ujawnia się złożona dynamika oscylacyjna (wykazująca w funkcji czasu przejścia przypominające te dla bifurkacji podwojenia okresu), dodatkowo komplikowana przez dryf właściwości układu w trakcie trwania pomiaru.

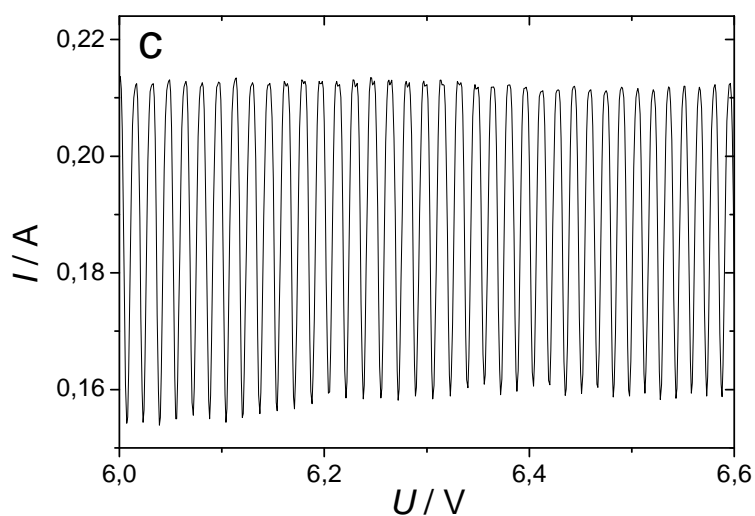
W konkluzji należy stwierdzić, że obniżenie temperatury, jako sposób na ustabilizowanie oscylacji jest mniej skuteczne dla badanego układu  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$  niż dla  $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$ . Warto zaznaczyć jest także to, że opisane powyżej dynamiczne zachowania zostały zaobserwowane bez dodatkowego oporu szeregowego w układzie, czyli wszystkie spadki omowe w badanym układzie były jedynie efektem oporu samego układu elektrochemicznego. Opór ten został wyznaczony jako równy  $180 \pm 5\ \Omega$  przez pomiar impedancji, jako asymptotyczna wartość jej części rzeczywistej zarejestrowanej dla najwyższej zastosowanej częstotliwości napięcia prądu przemiennego:  $100\text{ kHz}$ .

### 8.3. Oscylacje i bistabilność w anodowym roztwarzaniu wirującej wanadowej elektrody dyskowej w roztworach $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Stacjonarna płaska elektroda wanadowa nie pozwala na obserwację stanów ustalonych nawet w przypadku prostego procesu elektrodowego. Możliwość taką stwarza zastosowanie wirującej elektrody dyskowej. Dla takiej elektrody zaobserwowałem oscylacje prądu w podobnym zakresie stężeń  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , jak na elektrodzie stacjonarnej. Typowe wyniki pomiarów potencjodynamicznych dla elektrody wirującej przedstawia Rys. 61.

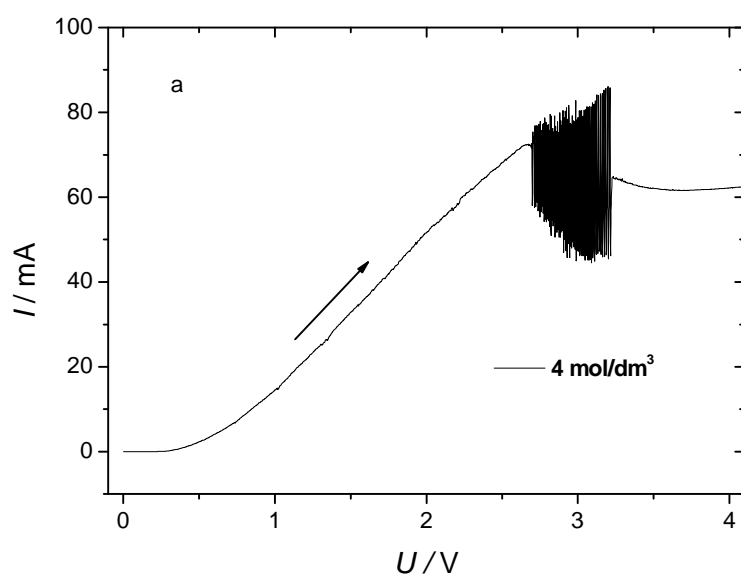


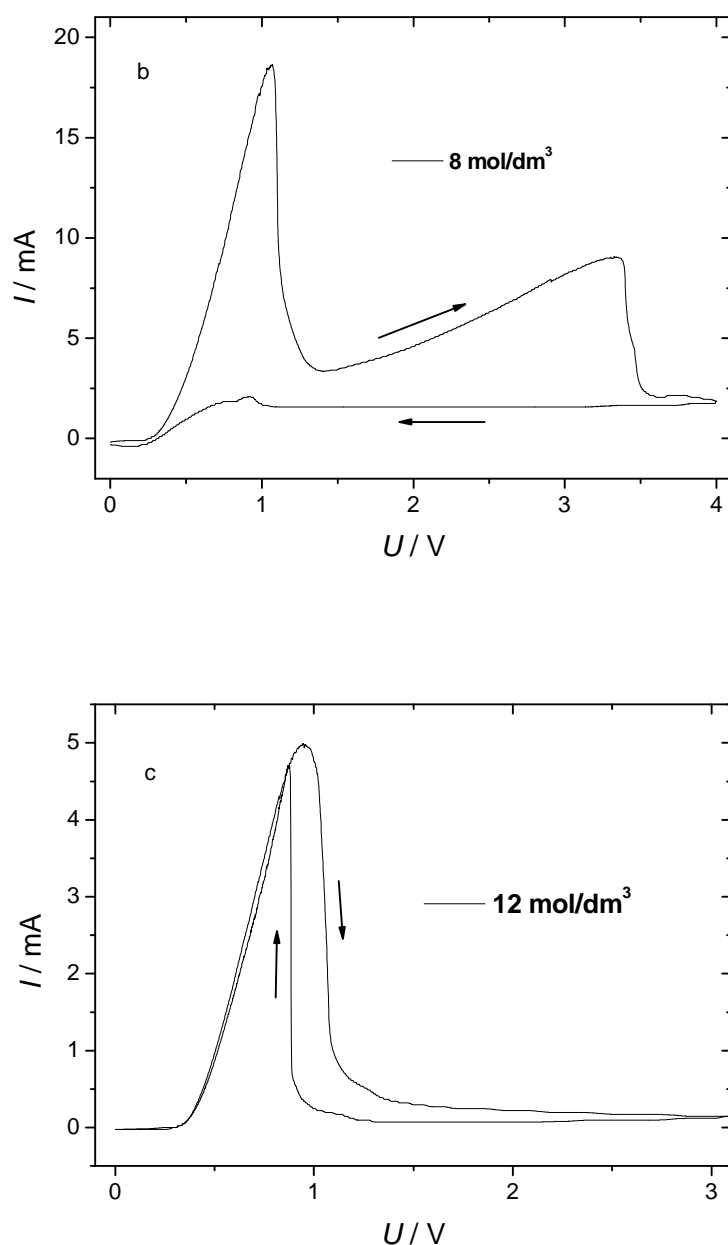




Rys. 61 (a) Oscylacje prądu zarejestrowane podczas potencjodynamicznego ( $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) elektroroztwarzania wirującej elektrody wanadowej ( $\phi = 3 \text{ mm}$ ;  $500 \text{ rpm}$ ) w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ , w temperaturze  $T = 22^\circ \text{C}$ , (b,c) powiększenia obszarów zaznaczonych na Rys. (a) [III]

Dalsze pomiary wykazały, że wraz ze zwiększeniem stężenia  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , dla ustalonej szybkości obrotów elektrody, następuje przejście od oscylacyjnego do bistabilnego zachowania układu. Tę sekwencję zmian w dynamice układu pokazuje Rys. 62.

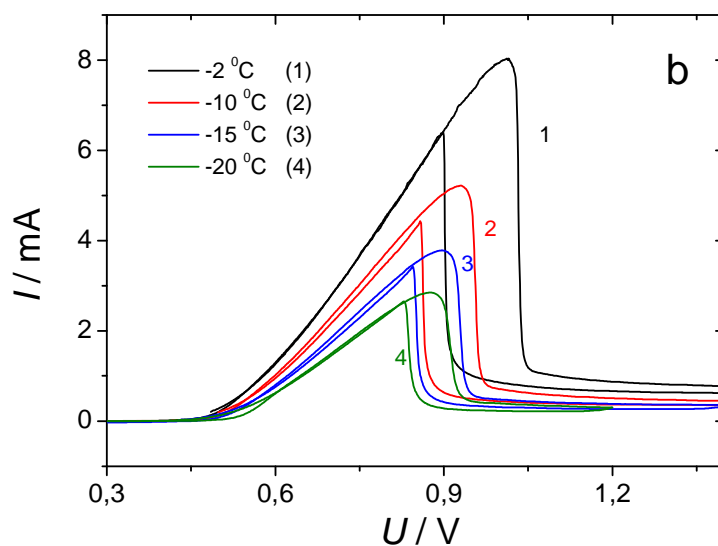
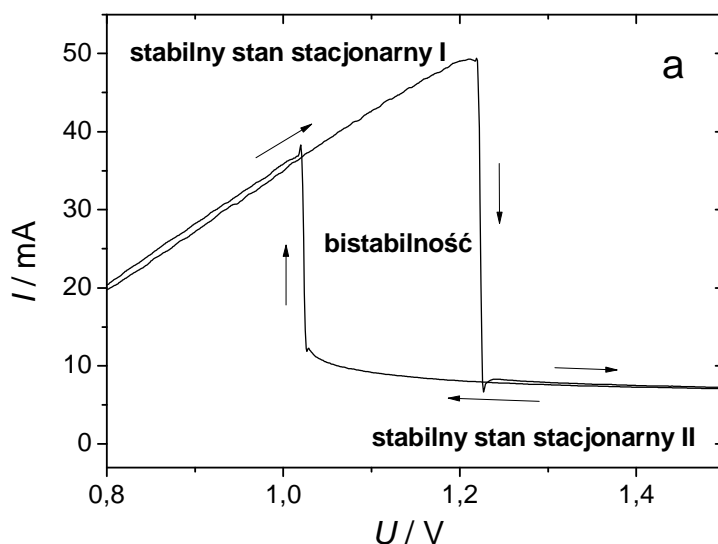


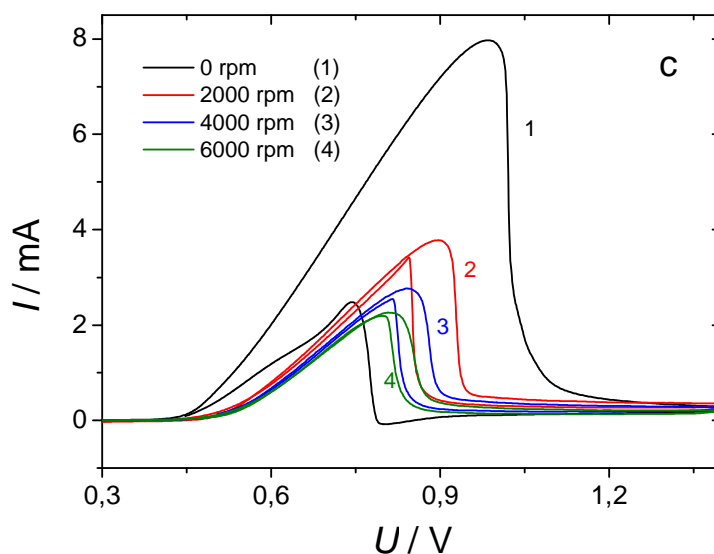


Rys. 62 Przykładowe krzywe woltamperometryczne  $I$ - $U$  dla potencjodynamicznego roztwarzania wirującej elektrody wanadowej ( $\phi = 1 \text{ mm}$ /teflon; 1500 rpm) w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniach: (a) 4, (b) 8 i (c)  $12 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $T = 22^\circ\text{C}$ ;  $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Dzięki zastosowaniu wirującej elektrody dyskowej możliwe zatem stało się także zaobserwowanie bistabilności poza zakresem zachowania oscylacyjnego. Zgodnie z danymi literaturowymi na temat oscylacji dla elektROUTLENIA V w  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [81] i moimi badaniami, oscylacje nie występują w roztworach  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniach wyższych niż  $8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , co jest

prawdopodobnie związane z bardziej zaawansowanym tworzeniem i stabilizacją osadu  $\text{H}_{0,2}\text{VOPO}_4$  na powierzchni elektrody. Dodatkowo wraz z rosnącym stężeniem kwasu fosforowego osiągane są mniejsze maksymalne wartości natężenia prądu, co prawdopodobnie związane jest z szybszym tworzeniem porowatej warstwy soli wanadu(V) i wanadu(IV) na powierzchni elektrody (a co za tym idzie powstająca warstwa jest grubsza) w środowisku o wyższym stężeniu jonów fosforanowych. Za to stosując wirującą elektrodę dyskową w roztworach o jeszcze wyższym stężeniu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (nawet do  $14,7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) zaobserwowałem zachowanie bistabilne (Rys. 63a) podczas cyklicznych (anodowo-katodowych) liniowych zmian narzuconego z zewnątrz napięcia  $U$ . Z kolei Rys. 63b i Rys. 63c pokazują wpływ temperatury i szybkości wirowania elektrody na zakres napięć  $U$  odpowiadających występowaniu bistabilności.

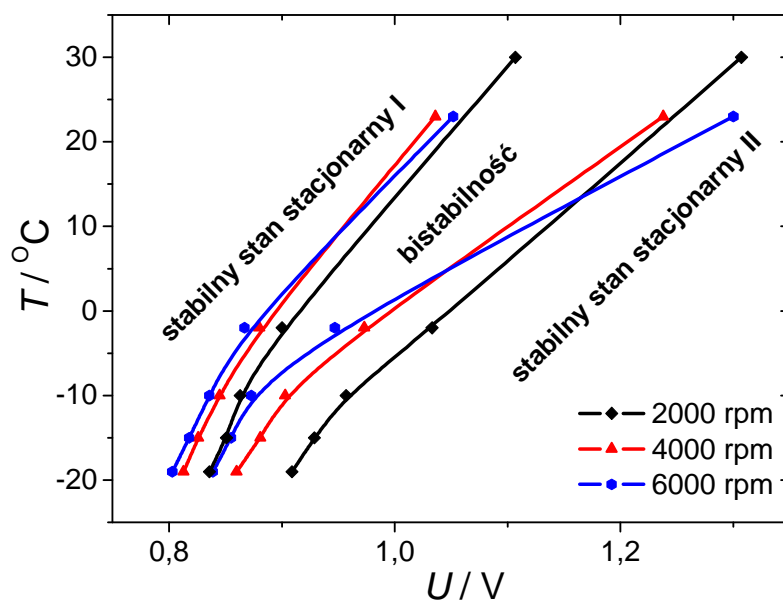




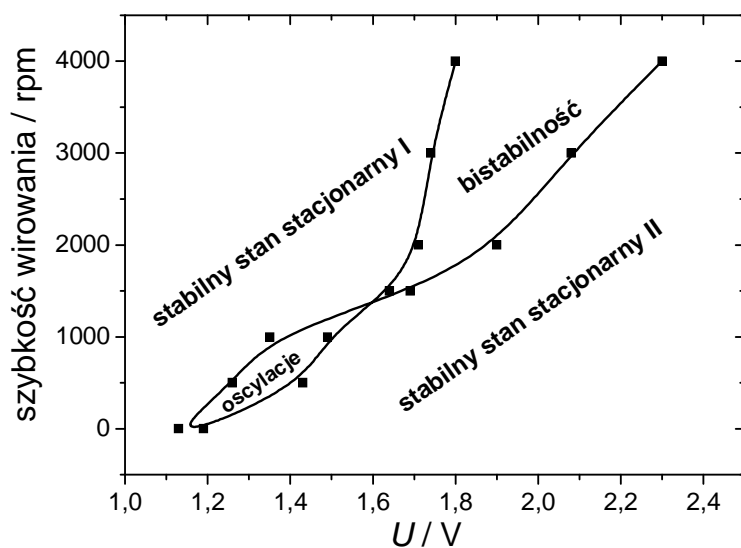
Rys. 63 (a) Bistabilność podczas potencjodynamicznego ( $\nu = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) elektroroztwarzania wirującej elektrody wanadowej ( $\phi = 6 \text{ mm}$ ;  $500 \text{ rpm}$ ) w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $14,7 \text{ mol dm}^{-3}$  w temperaturze  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) wpływ temperatury na zakres napięć  $U$  występowania bistabilności; (c) wpływ szybkości wirowania elektrody na zakres napięć  $U$  występowania bistabilności ( $T = -15^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ). Różnice natężenia prądu w kolejnych anodowo-katodowych cyklach zmian napięcia są związane także z ciągłą zmianą efektywnej powierzchni elektrody (stopniem szorstkości powierzchni), co modyfikuje obszar bistabilności, ale nie jest przyczyną jego powstawania [III]

Systematyczne badania wpływu potencjału (zewnętrznego napięcia  $U$ ), temperatury i szybkości wirowania elektrody na dynamikę układu  $\text{V}/14,7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$  doprowadziły do wyznaczenia diagramu stabilności pokazanego na Rys. 64.

Dla ustalonego, niższego niż  $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  stężenia  $\text{H}_3\text{PO}_4$  można, zmieniając szybkość wirowania elektrody, uzyskać przejście między zachowaniem bistabilnym i oscylacyjnym, co pokazałem na odpowiednim diagramie stabilności (Rys. 65) sporządzonym dla  $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ . Diagram ten skonstruowałem na podstawie pomiarów potencjodynamicznych ( $\nu = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Podobne wyniki uzyskałem też dla pomiarów potencjostatycznych ( $U = \text{const}$ ). Kształt tego diagramu jest charakterystyczny dla oscylatorów typu N-NDR w warunkach potencjostatycznych (tzn. dla zewnętrznego napięcia  $U = \text{const}$ ).



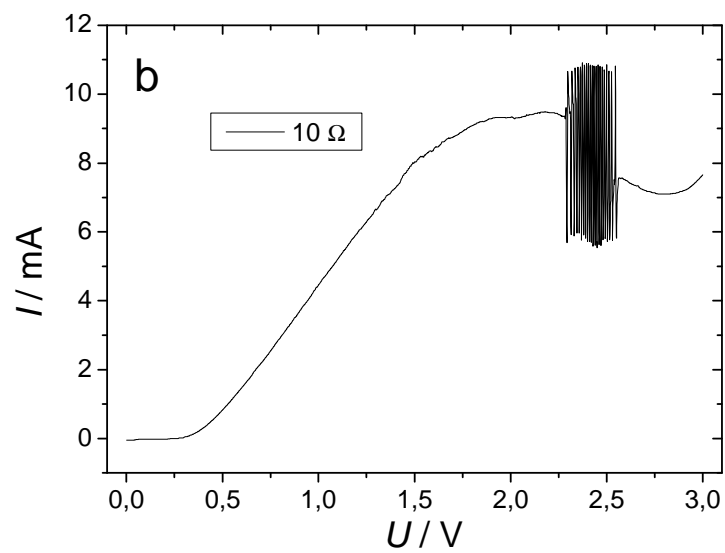
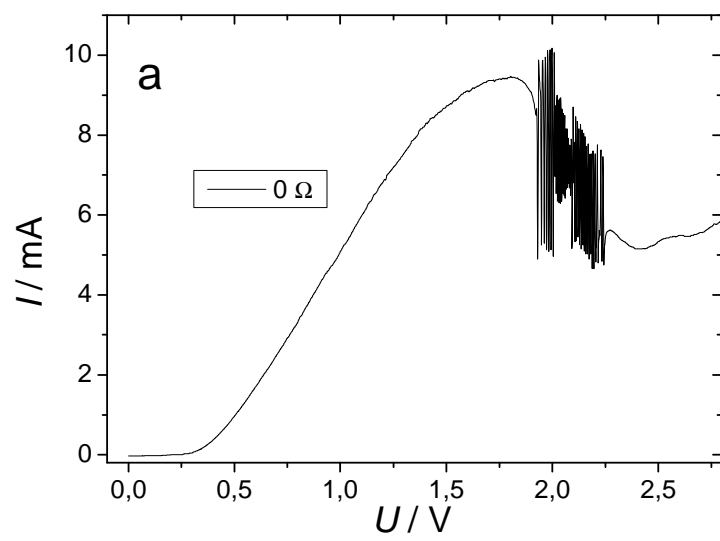
Rys. 64 Diagram stabilności dla elektrozotwarzania wirującej elektrody wanadowej ( $\phi = 6 \text{ mm}$ ) w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $14,7 \text{ mol dm}^{-3}$ , ukazujący zakres parametrów bistabilności w zależności od przyłożonego napięcia  $U$ , temperatury i szybkości wirowania elektrody [III]

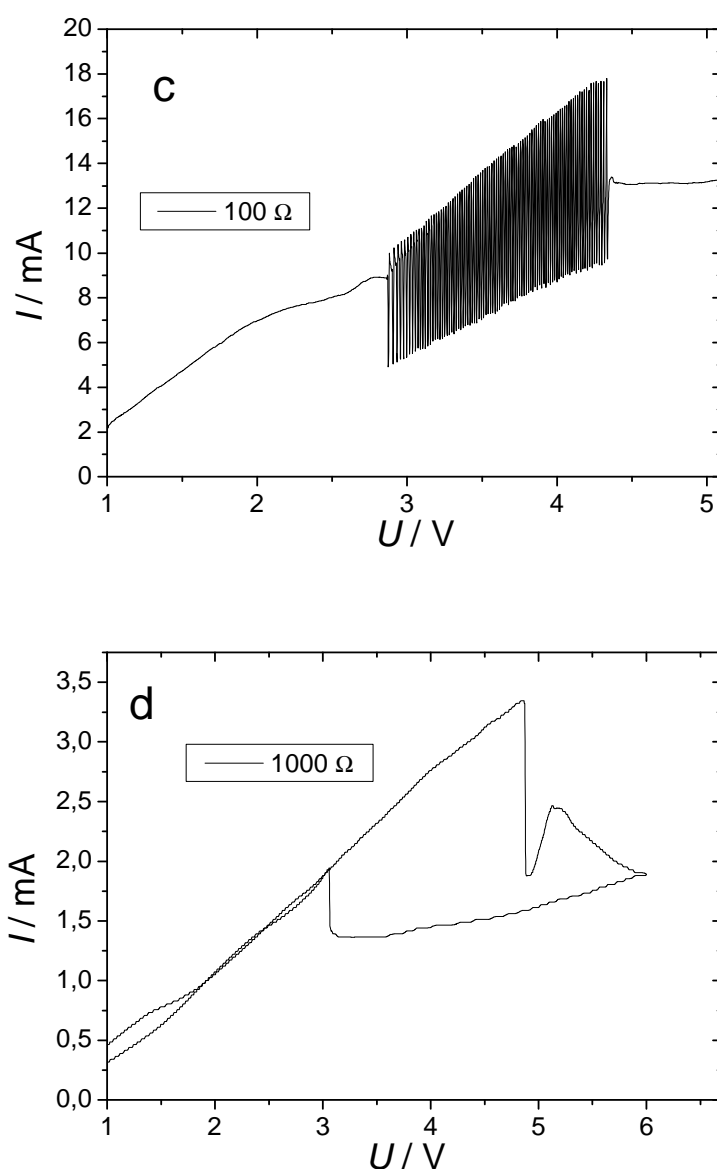


Rys. 65 Diagram stabilności dla elektrozotwarzania wirującej elektrody wanadowej ( $\phi = 1 \text{ mm}$ ) w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  w temperaturze  $T = 0^\circ\text{C}$  [III]

#### 8.4. Wpływ zewnętrznego oporu szeregowego na niestabilności w procesie roztwarzania wirującej elektrody wanadowej

Opisane powyżej dynamiczne niestabilności zostały zarejestrowane w warunkach potencjodynamicznych i potencjostatycznych bez dodatkowego zewnętrznego oporu szeregowego. Prawdopodobne jest założenie, że tak jak dla innych układów wykazujących ujemny opór różniczkowy NDR, spadki omowe biorą udział w sprzężeniach zwrotnych prowadzących do bistabilności i oscylacji. Powyższe wyniki pokazują, że sam opór szeregowy elektrolitu wystarcza w tym przypadku do utraty przez układ stabilności. Aby upewnić się co do roli spadków omowych, przeprowadziłem serię pomiarów, w których w obwodzie elektrycznym elektrody pracującej został umieszczony dodatkowy opór szeregowy  $R_s$ . W tej serii eksperymentów wartość dodanego zewnętrznego oporu  $R_s$  była zmieniana, podczas gdy skład roztworu ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) i szybkość wirowania elektrody wanadowej (2000 rpm) pozostawały niezmiennie. Dla użytej elektrody – dysku wanadowego ( $\phi = 1 \text{ mm}$ ) umieszczonego w teflonowej powłoce, szybkości zmiany potencjału  $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  i temperatury roztworu  $T = 22^\circ \text{C}$  zaobserwowałem następujące ogólne tendencje: dla stosunkowo małych wartości  $R_s$ , rzędu  $100 \Omega$ , obszar oscylacji wykazywał przesunięcie w stronę bardziej dodatnich napięć ( $U$ ), a równocześnie zakres napięcia  $U$  odpowiadający obszarowi oscylacji rósł. Dla stosunkowo wysokich wartości  $R_s$  ( $1 - 5 \text{ k}\Omega$ ) układ przejawiał jedynie bistabilność (Rys. 66). Ta tendencja, analogiczna do obserwowanych dla innych oscylatorów N-NDR i odpowiadająca w istocie typowemu krzyżowemu diagramowi bifurkacji, potwierdza rolę omowych spadków napięcia w wywoływaniu dynamicznych niestabilności w układzie  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$ .





Rys. 66 Wpływ dodatkowego oporu szeregowego (o wartościach podanych na rysunkach a, b, c i d) na zależności  $I$ - $U$  zarejestrowane podczas potencjodynamicznego ( $v = 10\ \text{mV s}^{-1}$ ) elektrozotwarzania wirującej elektrody wanadowej ( $\phi = 1\ \text{mm}$ , 2000 rpm) w roztworze  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o stężeniu  $2\ \text{mol dm}^{-3}$ , w temperaturze  $T = 22\ ^\circ\text{C}$  [III]

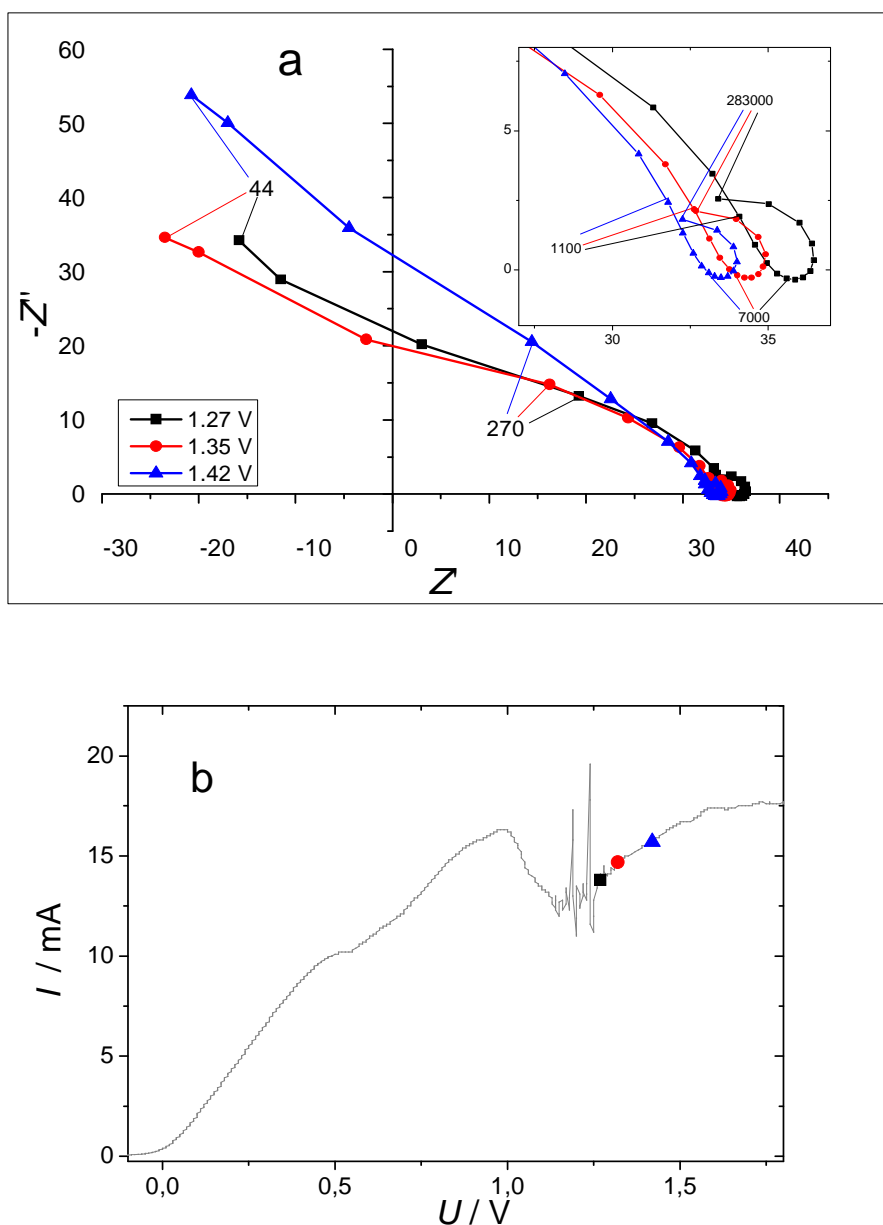
### 8.5. Złożona charakterystyka impedancyjna układu $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$

Zgodnie z dzisiejszym stanem wiedzy na temat oscylatorów elektrochemicznych [39], pomiary impedancyjne mogą być źródłem wartościowych danych dotyczących mechanizmu



oscylacji, a nawet pozwalają na umieszczenie badanego układu w odpowiedniej grupie oscylatorów, na przykład zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez Strassera i innych [52] (porównaj Rozdział 4.3.1). Wiarygodny pomiar impedancji wymaga jednak, aby niskoamplitudowej oscylacji podlegał stan stacjonarny układu elektrochemicznego. Jednak parametry badanego przeze mnie układu  $V/H_3PO_4$  ulegają ciągłemu istotnemu dryfowi, wynikającemu z dużej szybkości roztwarzania elektrody wanadowej, której powierzchnia ulega tylko częściowej pasywacji. W związku z tym dane uzyskane według typowej metodologii pomiarów impedancyjnych nie są wiarygodne. Dlatego zdecydowałem się skorzystać z nowatorskiej techniki – Dynamicznej Spektroskopii Impedancyjnej, w wersji opracowanej i wprowadzonej przez grupę profesora K. Darowickiego z Politechniki Gdańskiej [85, 86, 87, 88], która to technika pozwala na zebranie widma impedancyjnego również wtedy, kiedy układ nie znajduje się w stanie stacjonarnym. Podstawowa idea tej metody jest następująca: narzucony na elektrodę potencjał  $E$  jest modyfikowany przez sygnał zakłócający, będący w tym przypadku paczką sinusoidalnych przebiegów potencjału o jednakowej amplitudzie, ale różnych częstotliwościach i kącie fazowym. Porównanie zmienionego sygnału prądowego i narzuconego sygnału potencjałowego pozwala na obliczenie chwilowej impedancji, za pomocą szybkiej transformacji Fouriera, z wykorzystaniem odpowiednio dobranego okna czasowego, którego optymalny kształt ma postać krzywej Gaussa.

Na Rys. 67 zamieściłem widma impedancyjne zarejestrowane tą metodą dla układu  $V/2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ , bez dodanego dodatkowego oporu szeregowego, dla trzech zewnętrznych napięć  $U$  (1,27 V, 1,35 V i 1,42 V), zestawione z potencjodynamiczną krzywą  $I-U$ . Ze względu na to, że ta krzywa  $I-U$  została zarejestrowana dla tej samej próbki równocześnie z pomiarem impedancji, spadki omowe są w obu przypadkach takie same. Pokazane na Rys. 67 zestawienie dowodzi, że elektroroztwarzanie wanadu ma przebieg bardziej skomplikowany niż wskazywałyby na to pomiary stałoprądowe: widmo impedancyjne wkracza bowiem w obszar ujemnej rzeczywistej impedancji dla potencjałów, w zakresie których nachylenie krzywej  $I-U$  w warunkach stałoprądowych (czyli dla zerowej częstotliwości zmian napięcia zaburzającego) jest dodatnie. Takie zachowanie sugeruje obecność ukrytej ujemnej impedancji w badanym układzie.



Rys. 67 (a) Wybrane widma impedancyjne (diagramy Nyquista) zarejestrowane metodą dynamicznej spektroskopii impedancyjnej podczas elektroroztwarzania stacjonarnej elektrody wanadowej ( $\phi = 1$  mm) w roztworze  $H_3PO_4$  o stężeniu  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ , dla potencjałów podanych na rysunku oraz (b) stałoprądowa krzywa  $I$ - $U$  zarejestrowana równocześnie dla tej samej próbki w warunkach potencjodynamicznych ( $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Dla trzech wybranych potencjałów nachylenie stałoprądowej krzywej  $I$ - $U$  jest dodatnie, podczas gdy wykres Nyquista penetruje obszar ujemnej rzeczywistej impedancji, co sugeruje istnienie ukrytej ujemnej impedancji w warunkach stałoprądowych (układ typu HN-NDR). Potencjały wyrażone są względem nasyconej elektrody kalomelowej. Na rysunku (a) podane są częstości kątowe ( $\omega$ ,  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [III]

Należy jednak zastrzec, że powyższe zestawienie widm impedancyjnych i charakterystyki stałoprądowej nie oznacza, że badany system można jednoznacznie, w każdych badanych przeze mnie warunkach eksperymentalnych, zaliczyć do grupy oscylatorów typ HN-NDR, w których ujemna impedancja (zgodnie z klasyfikacją opracowaną pierwotnie przez Kopera i Sluytersa [49]) jest wywołana stosunkowo szybkim procesem, a który w warunkach stałoprądowych jest maskowany wolniejszym procesem o dodatniej impedancji [61, 89]. Po pierwsze, uzyskane dane nie pokazują całego kształtu widma, jakiego należy spodziewać się w takim przypadku – pętli rozpoczynającej się i kończącej dodatnią rzeczywistą impedancją dla zerowej i nieskończonej częstotliwości, w której ujemna rzeczywista impedancja przejawia się jedynie dla pośrednich wartości częstotliwości. Jest to spowodowane tym, że nie było możliwe zmierzenie impedancji dla częstotliwości niższych niż te zaznaczone na Rys. 67 (czyli  $\omega < 44 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Bez możliwości dokładnej analizy kształtu całego widma uzyskane wyniki nie pozwalają dokonać rozróżnienia pomiędzy jawnym i ukrytym ujemnym oporem różniczkowym.

Po drugie, jeżeli dynamiczny układ elektrochemiczny należy do klasy HN-NDR, oscylacje powinny być możliwe do zaobserwowania również w warunkach galwanostatycznych. Jednak liczne próby zaobserwowania oscylacji potencjału podczas polaryzacji elektrody prądem anodowym zaowocowały jedynie przesunięciem potencjału do bardzo wysokich wartości dodatnich (stanowiących w końcu granicę możliwości pomiaru potencjostatu), dla których powierzchnia elektrody była ponadto nieodwracalnie blokowana przez stałe produkty jej roztwarzania. Prawdopodobne jest zatem, że potencjalnie możliwe oscylacje potencjału elektrody są w warunkach galwanostatycznych niemożliwe do zaobserwowania ze względu na chemiczne właściwości układu.

Po trzecie, diagram bifurkacji na Rys. 65 ma kształt typowy dla oscylatorów typu N-NDR, a nie jak dla oscylatorów HN-NDR, dla których należałoby się spodziewać oscylacji również dla wzrastającego oporu szeregowego [61] tak jak na Rys. 31. Niemniej jednak nie da się całkowicie wykluczyć charakterystyki typu HN-NDR, ponieważ przebieg  $I-E$  w układzie  $V/H_3PO_4$  jest bardzo wrażliwy na warunki pomiaru. Jest praktycznie niemożliwe przeprowadzenie dwóch oddzielnych pomiarów w identycznych warunkach, dlatego w niektórych pomiarach obszar N-NDR może być ukryty jedynie częściowo przez prąd anodowy rosnący przy bardziej dodatnich potencjałach.

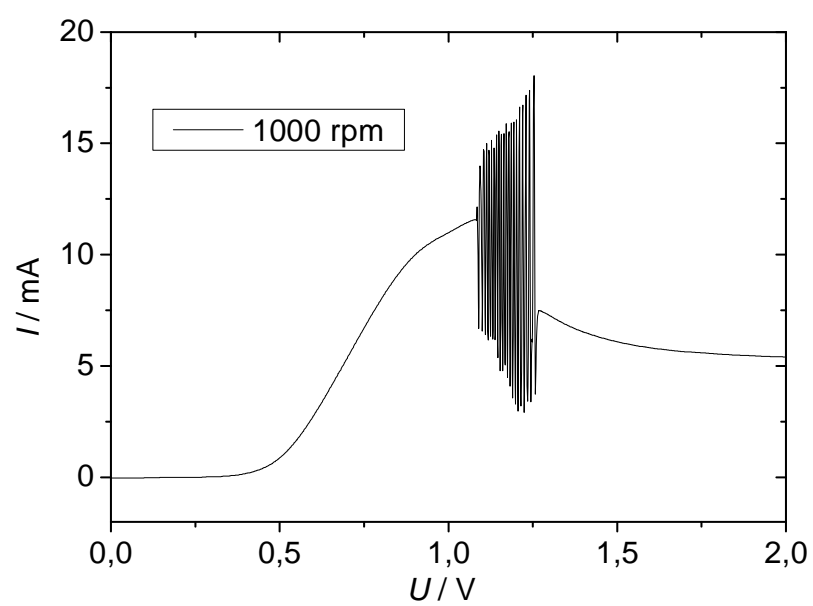
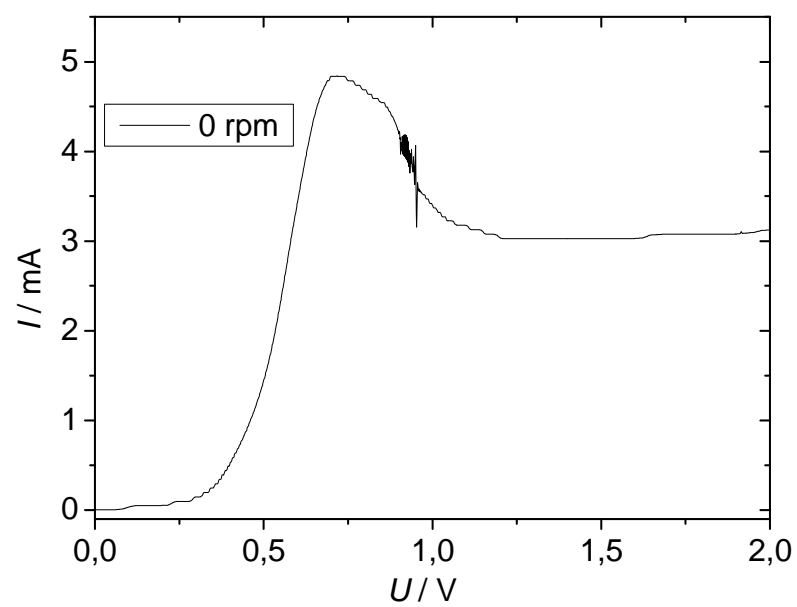
W konsekwencji, ponieważ nie udało mi się znaleźć żadnego dowodu na istnienie oscylacji galwanostatycznych, ograniczyłem moje badania tego układu do oscylacji i bistabilności obserwowanych w warunkach potencjostatycznych i potencjodynamicznych.

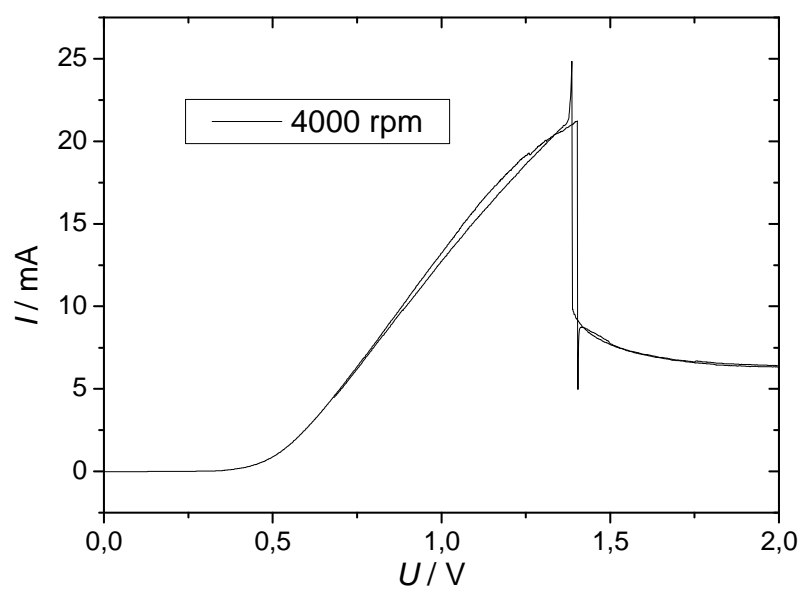
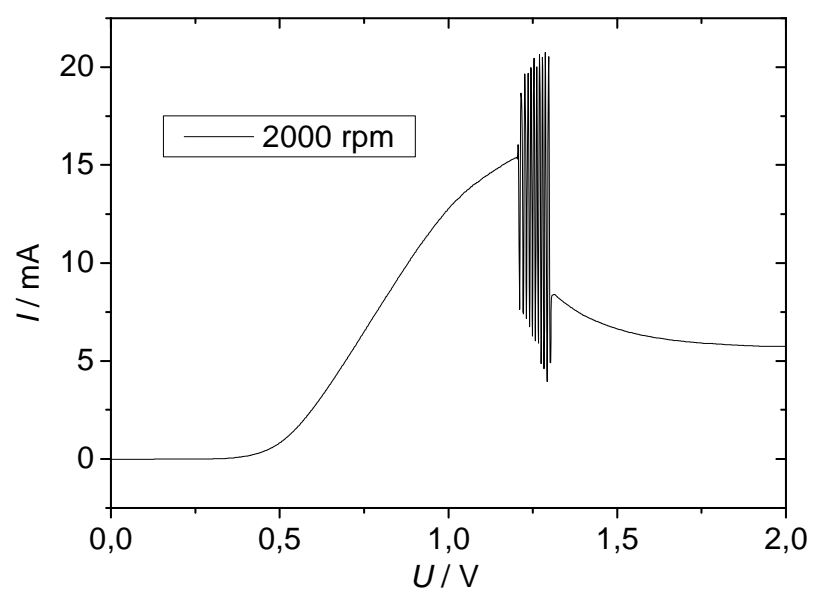
#### **8.6. Porównawcze badania elektrozotwarzania elektrody wanadowej w środowisku innych kwasów**

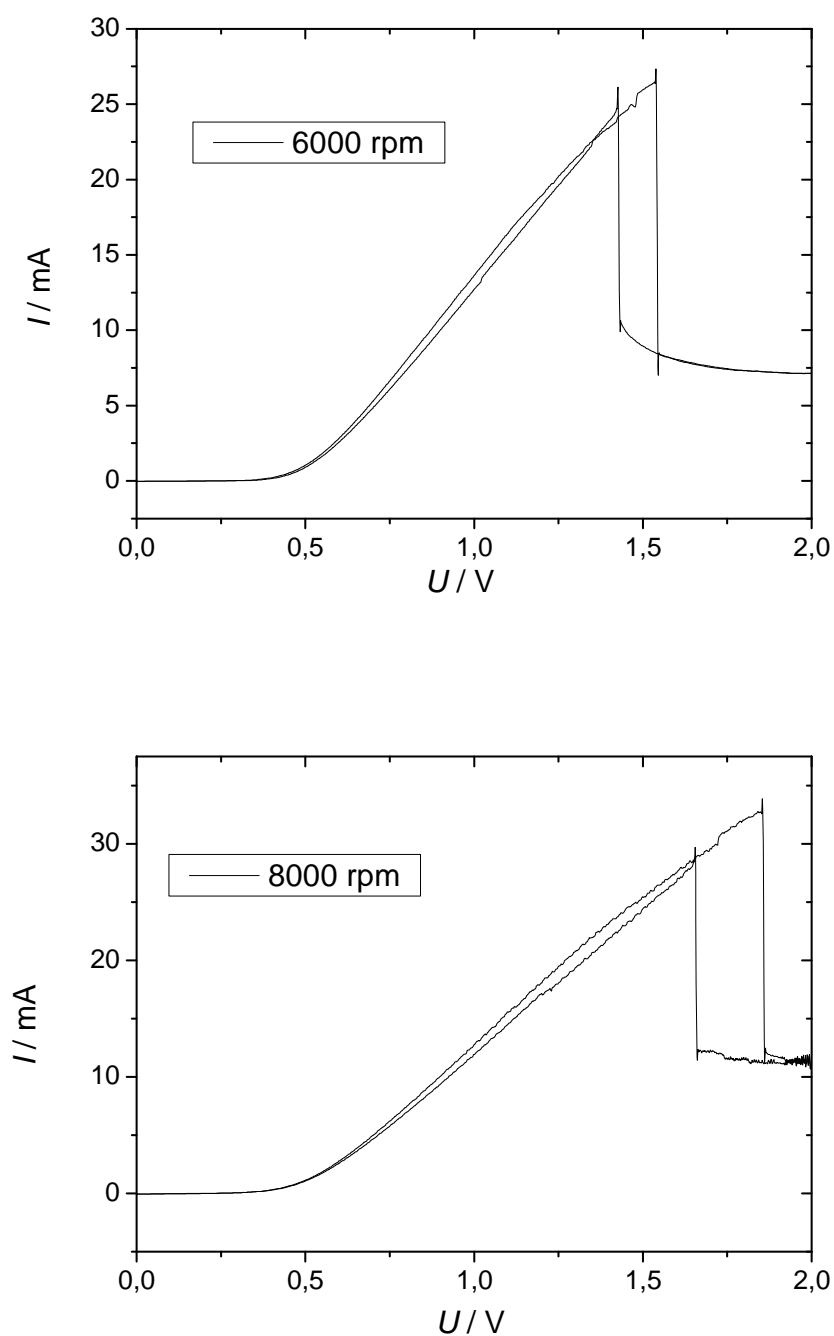
Ze względu na to, że szczegółowa charakterystyka dynamicznych niestabilności podczas elektrozotwarzania wanadu zależy, między innymi, od rozpuszczalności i właściwości strukturalnych pasywnej warstwy tworzącej się podczas jego utleniania, uznałem za istotne zbadanie wpływu, jaki wywoła zastąpienie kwasu fosforowego(V) innymi kwasami. Do porównania wybrałem kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V), kwas chlorowy(VII) i kwas trifluorooctowy. Pomiary wykonałem w tych samych warunkach dla wszystkich badanych układów: wirująca dyskowa elektroda wanadowa o średnicy 1 mm była osadzona w teflonie, zanurzona w roztworze badanego kwasu o stężeniu  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (z wyjątkiem kwasu trifluorooctowego o stężeniu  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), o temperaturze  $0^\circ \text{C}$ . W każdym przypadku potencjał elektrody wanadowej był mierzony względem tej samej, kalomelowej elektrody odniesienia.

##### **8.6.1. Charakterystyka anodowego rozwarzania wirującej elektrody wanadowej w kwasie siarkowym(VI)**

Anodowe rozwarzanie wanadu w roztworze kwasu siarkowego(VI), zilustrowane przebiegami  $I-U$  na Rys. 68 wykazało podobieństwo zasadniczego schematu zachowań dynamicznych do zaobserwowanych w środowisku kwasu fosforowego(V) (Rys. 58). Dla szybkości wirowania elektrody 0 rpm (czyli dla elektrody stacjonarnej) – pojawiają się oscylacje prądowe. Wraz ze wzrostem szybkości wirowania napięcie  $U$ , dla którego rozpoczynają się i kończą oscylacje ulega przesunięciu w stronę bardziej dodatnich wartości. Szerokość zakresu potencjału, dla którego występują oscylacje wzrasta i osiąga maksimum dla ok. 1000 rpm, a następnie maleje, przechodząc dla prędkości wirowania ok. 4000 rpm w bistabilność.



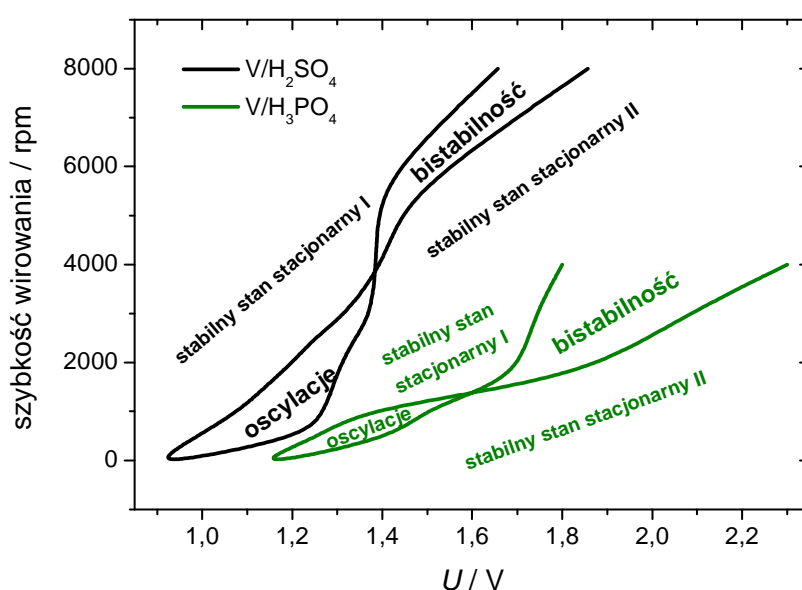




Rys. 68 Krzywe  $I$ - $U$  zarejestrowane w warunkach potencjodynamicznych ( $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) podczas elektroroztworzenia wirującej dyskowej elektrody wanadowej ( $\phi = 1 \text{ mm}$ ) w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o stężeniu  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ , w temperaturze  $T = 10^\circ\text{C}$ , dla różnych szybkości wirowania elektrody [III]

Na podstawie uzyskanych zależności skonstruowałem diagram stabilności, pokazany na Rys. 69 (wraz z nałożonym dla porównania analogicznym diagramem stabilności z Rys. 65 dla kwasu fosforowego(V)). Porównanie to pokazuje, że zasadniczy kształt obu diagramów

bifurkacji jest bardzo podobny w obu przypadkach i odpowiada układom typu N-NDR, z tym, że w przypadku kwasu siarkowego(VI) jest on przesunięty w stronę mniej dodatnich napięć i wyższych prędkości wirowania. Różnice w wartościach napięcia mogą być spowodowane inną wartością spadków omowych, wynikającą z różnego przewodnictwa roztworów  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Przesunięcie diagramu bifurkacji w stronę wyższych wartości szybkości wirowania dla kwasu siarkowego(VI) może być spowodowane niższą rozpuszczalnością osadu powstającego w jego środowisku – wyższej szybkości wirowania odpowiada niższe stężenie produktów utleniania na powierzchni elektrody.



Rys. 69 Porównanie diagramów stabilności dla roztrawiania wirującej elektrody wanadowej o tej samej powierzchni w  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztworach kwasów  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  [III]

### 8.6.2. Charakterystyka anodowego roztrawiania wirującej elektrody wanadowej w kwasie azotowym(V)

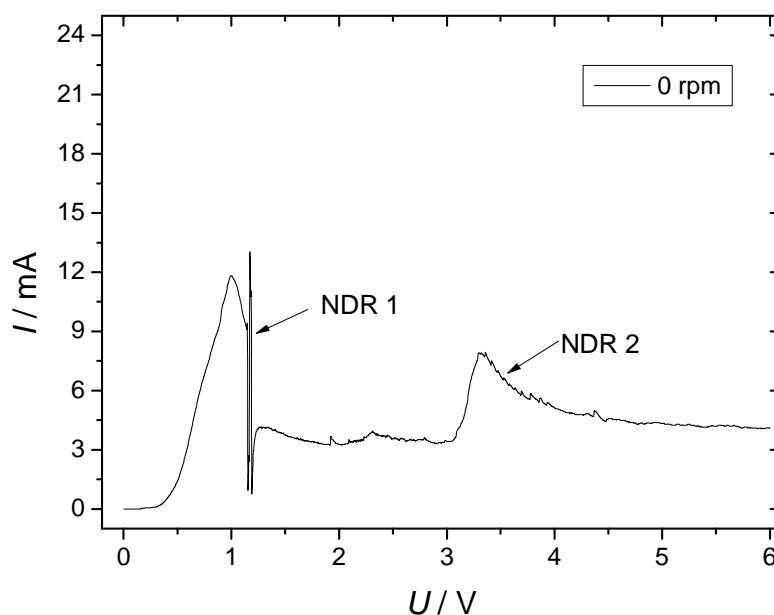
W kwasie azotowym(V), podobnie jak w uprzednio opisanych roztworach dwóch innych kwasów, również zaobserwowałem przejście od oscylacji dla niskich szybkości wirowania elektrody i niskich wartości napięcia  $U$  do bistabilności przy wyższych szybkościach wirowania (Rys. 70) i wartościach napięcia  $U$ . Jednak układ ten znacząco odbiega od

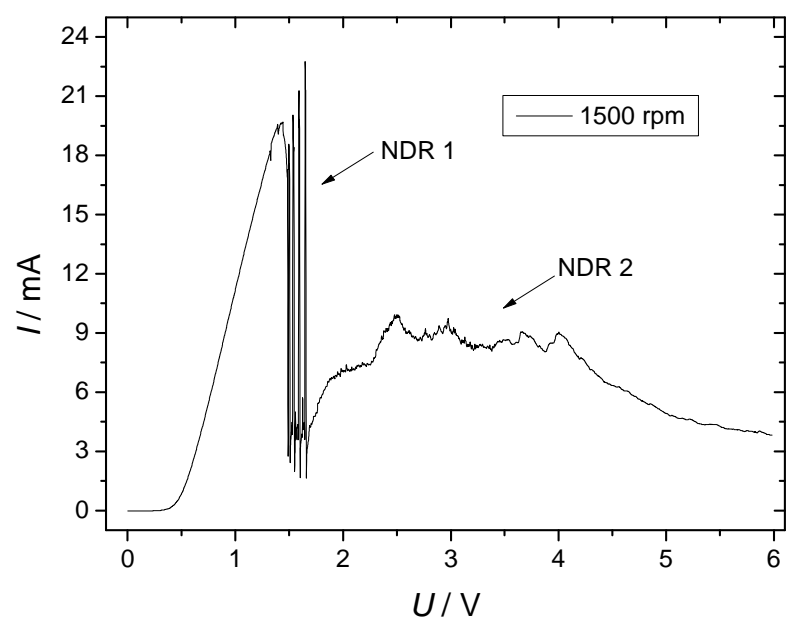
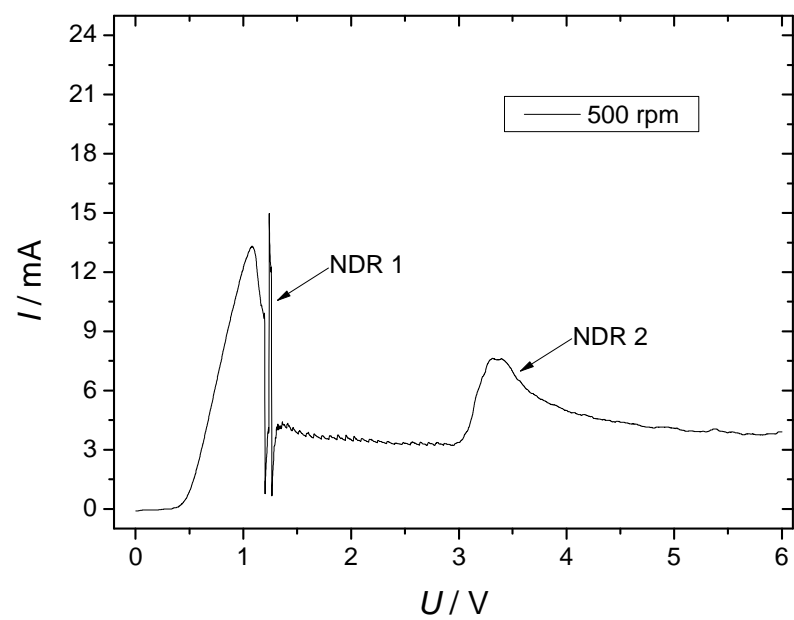


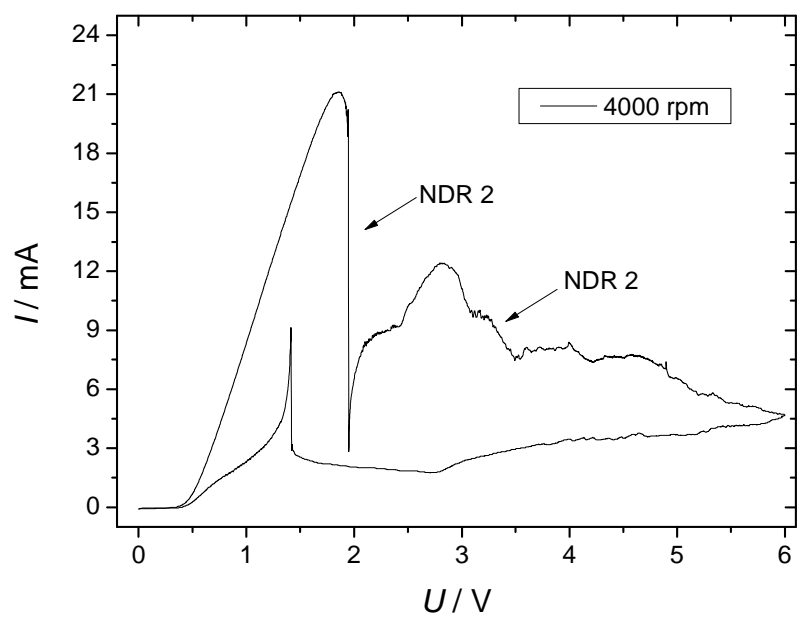
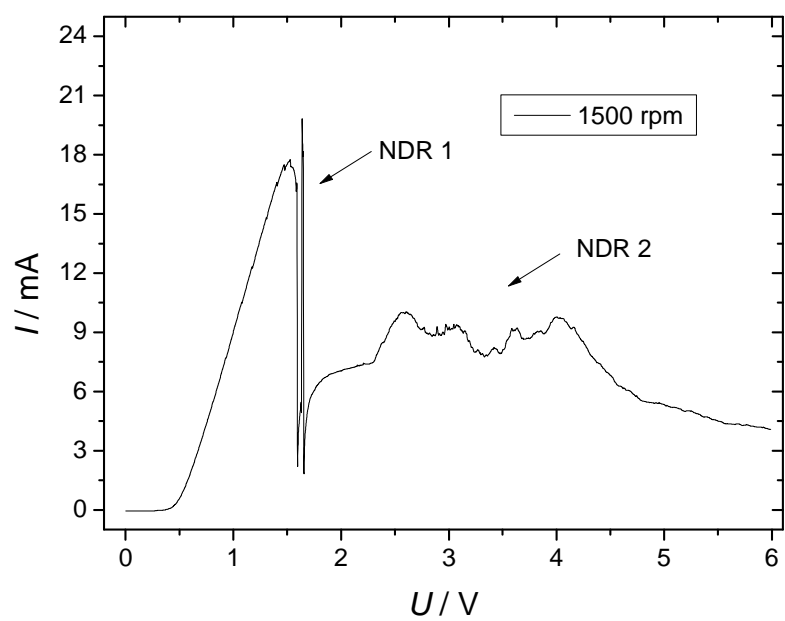
schematu roztwarzania elektrody wanadowej w środowisku kwasu fosforowego(V) i kwasu siarkowego(VI).

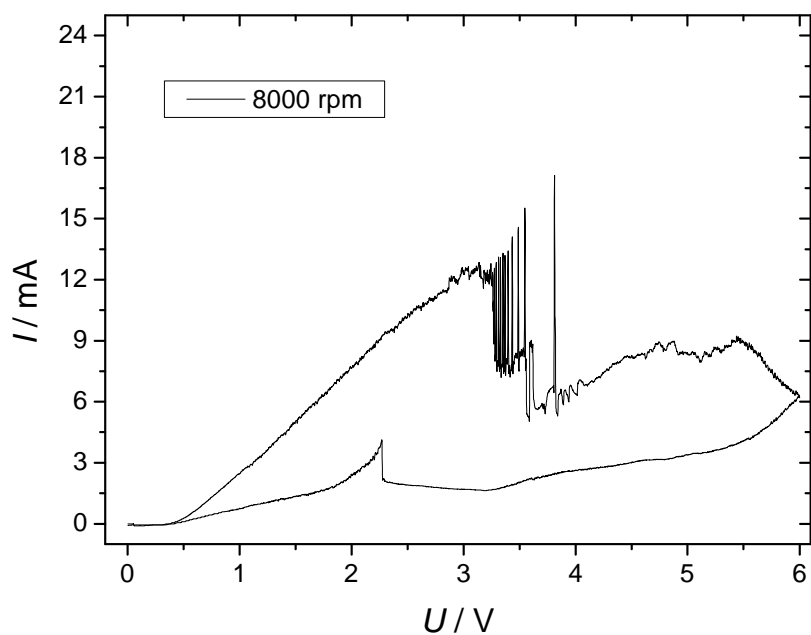
Przede wszystkim, zakres potencjałów, w którym występują oscylacje, nie rośnie monotonicznie wraz z szybkością wirowania: dla szybkości wirowania bliskiej 2000 rpm zakres napięcia  $U$ , dla którego występują oscylacje jest mniej dodatni niż dla szybkości wirowania 1500 rpm. Mimo że w tym układzie elektroda wanadowa roztwarza się szybciej niż w kwasie fosforowym(V) i siarkowym(VI), co jeszcze bardziej zmniejsza możliwość uzyskania odtwarzalnych wyników, specyficzny kształt diagramu bifurkacji na Rys. 71 jest zjawiskiem odtwarzalnym i dlatego można sądzić, że jest to rzeczywisty obraz dynamiki układu, w niewielkim tylko stopniu obciążony błędami pomiarowymi.

Dodatkowo dla układu V/HNO<sub>3</sub> w charakterystyce  $I - U$  pojawia się drugi pik utleniania dla napięcia bliskiego 3 V (względem SCE). Występują zatem dwa obszary ujemnego oporu NDR, które sugerują możliwość istnienia w tym układzie tristabilności [90,91]. Niestety wszystkie podjęte próby poszukiwania takiego zachowania zakończyły się niepowodzeniem, zapewne ze względu na wspomniany wyżej szybki dryf charakterystyki elektrochemicznej układu, czyli jego niestacjonarność. Dla wyższych szybkości wirowania elektrody oba obszary NDR zbliżają się do siebie, a dla szybkości wirowania 8000 rpm oba piki spotykają się i w układzie pojawia się drugi obszar oscylacji.

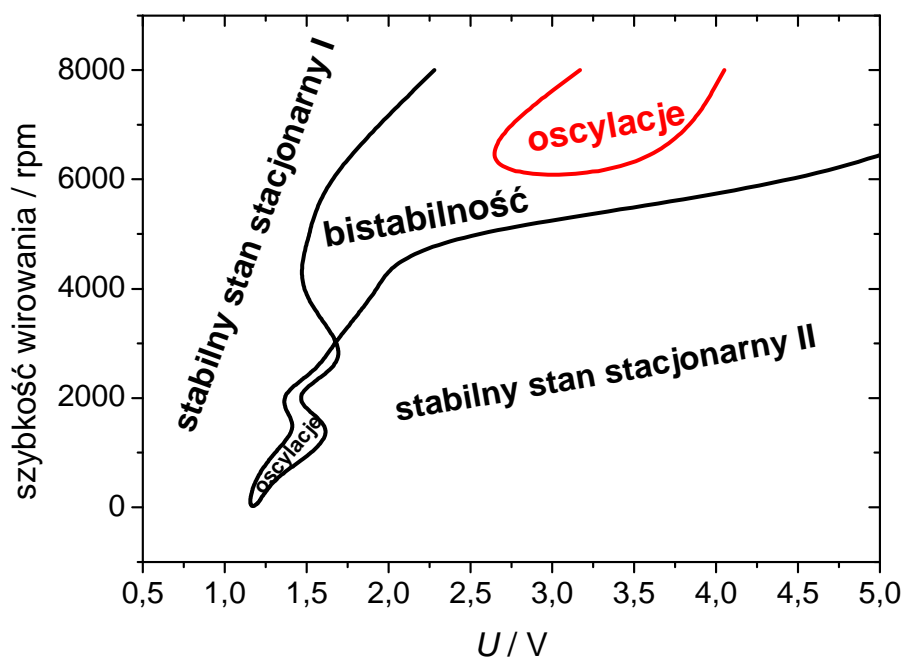








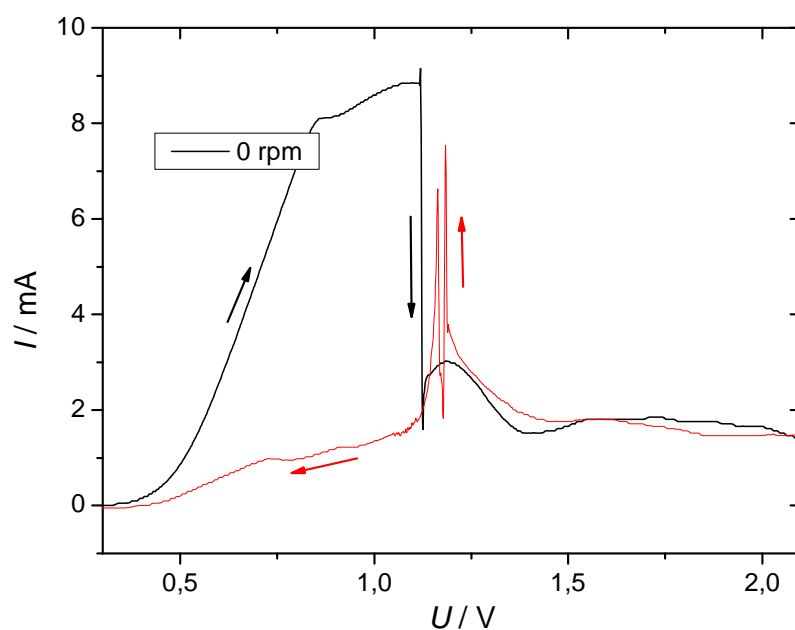
Rys. 70 Krzywe  $I$ - $U$  zarejestrowane w warunkach potencjodynamicznych ( $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ) podczas elektroroztworzenia elektrody wanadowej ( $\phi = 1 \text{ mm}$ ) w roztworze  $\text{HNO}_3$  o stężeniu  $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , dla różnych prędkości wirowania (podanych na rysunkach), w temperaturze  $T = 0^\circ\text{C}$  [III]

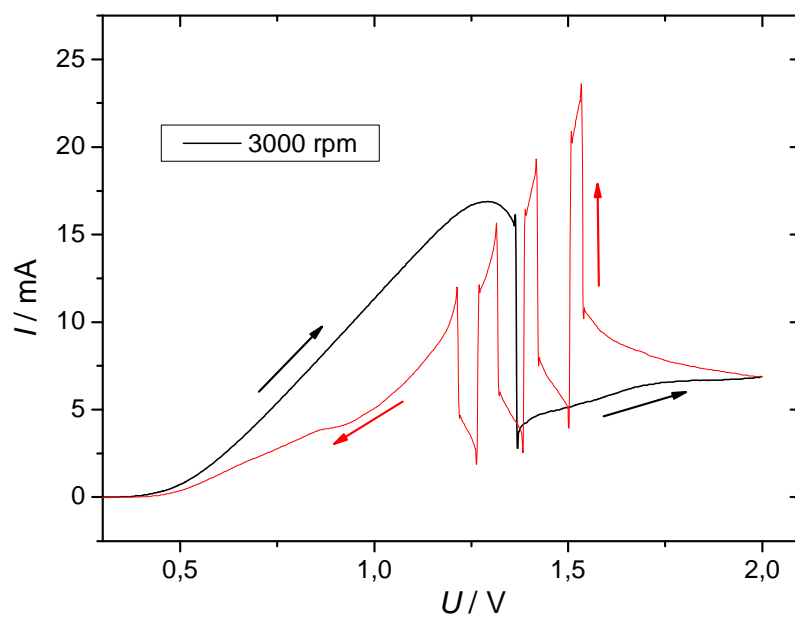
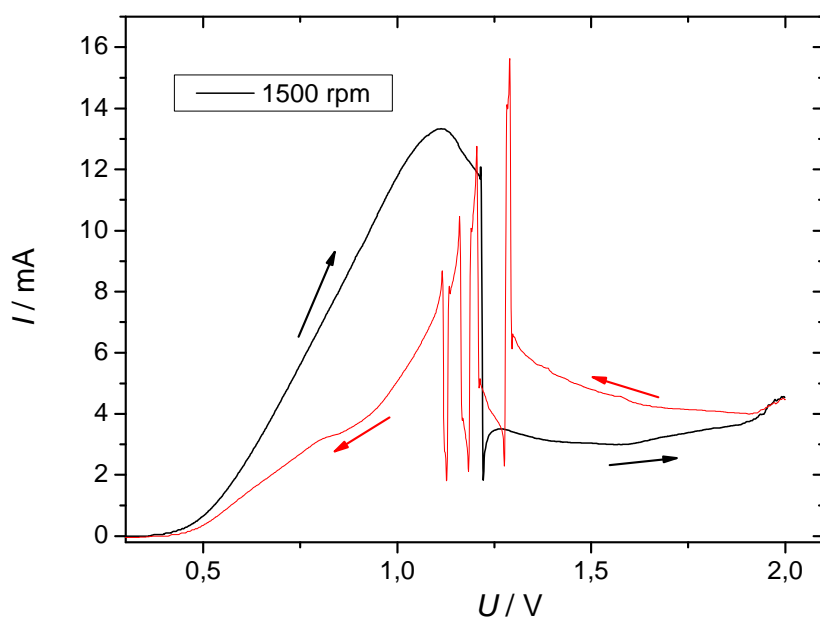


Rys. 71 Diagram stabilności dla roztworzenia wirującej elektrody wanadowej w  $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze  $\text{HNO}_3$  w temperaturze  $T = 0^\circ\text{C}$  [III]

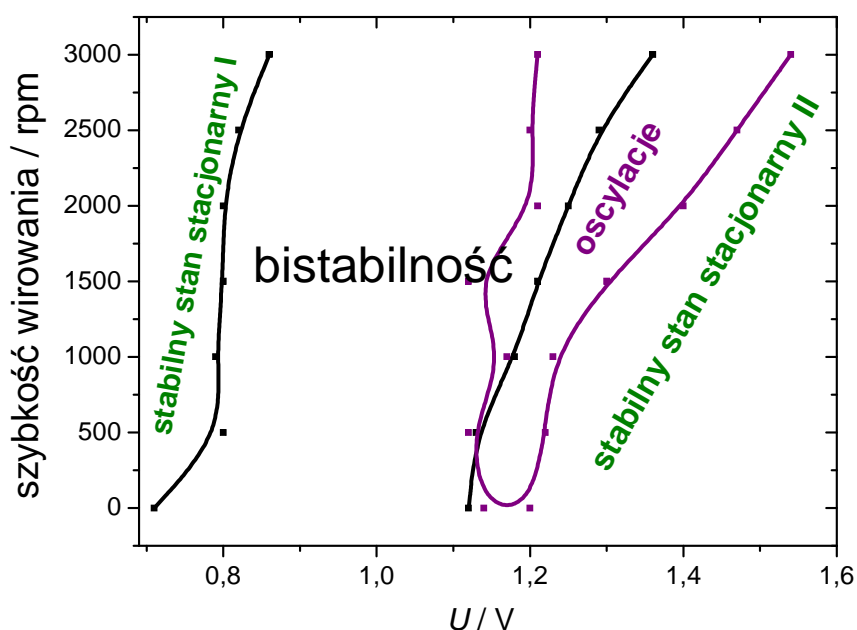
### 8.6.3. Charakterystyka anodowego roztwarzania wirującej elektrody wanadowej w kwasie chlorowym(VII)

Podczas elektroroztwarzania wirującej elektrody wanadowej w roztworze kwasu chlorowego(VII), w warunkach potencjostatycznych, nie udało się zaobserwować oscylacji prądu. Pomiar w warunkach potencjodynamicznych także ujawniły brak oscylacji podczas przebiegu w kierunku anodowym (pierwotnym), ale oscylacje występują podczas liniowego przebiegu potencjału w kierunku katodowym (powrotnym) (Rys. 72). Wraz ze wzrostem szybkości wirowania zakres napięcia, w którym wystąpiły oscylacje, także rośnie. Oscylacje w układzie V/HClO<sub>4</sub> mają niższą częstotliwość niż dla kwasu fosforowego(V) i siarkowego(VI), która ponadto maleje wraz ze wzrostem szybkości wirowania. Rys. 73 pokazuje diagram stabilności skonstruowany na podstawie zarejestrowanych pomiarów potencjodynamicznych.





Rys. 72 Krzywe I-U zarejestrowane w warunkach potencjodynamicznych ( $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) podczas elektrozotwarzania elektrody wanadowej ( $\phi = 1 \text{ mm}$ ) w roztworze  $\text{HClO}_4$  o stężeniu  $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , dla różnych prędkości wirowania (podanych na rysunkach), w temperaturze  $T = 0^\circ\text{C}$  Czarna krzywa: pierwotny przebieg anodowy, czerwona krzywa: powrotny przebieg katodowy [III]



Rys. 73 Diagram stabilności dla rozpuszczania wirującej elektrody wanadowej w 2 mol·dm<sup>-3</sup> roztworze HClO<sub>4</sub> w temperaturze T = 0 °C [III]

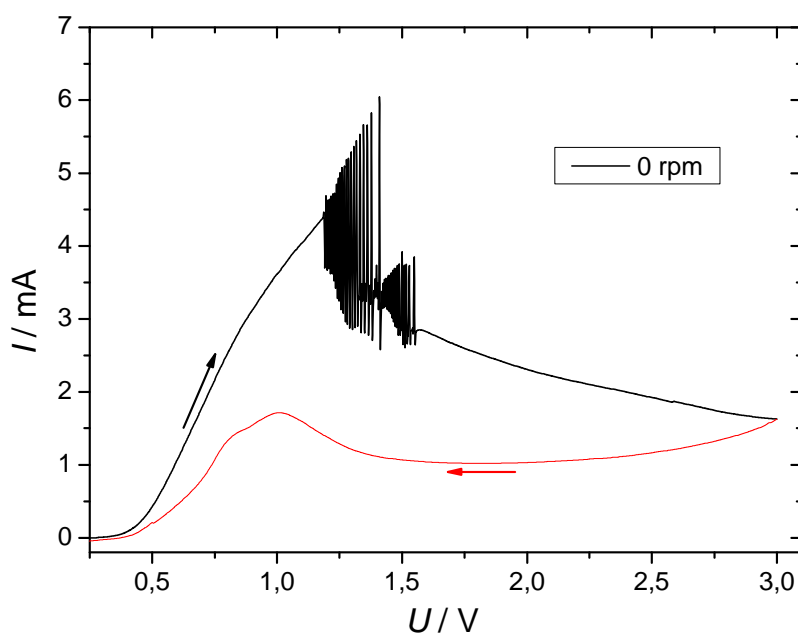
#### 8.6.4. Charakterystyka anodowego rozpuszczania wirującej elektrody wanadowej w kwasie trifluorooctowym

Elektrodoztrawianie elektrody wanadowej badałem dla roztworu kwasu trifluorooctowego o stężeniu 0,5 mol·dm<sup>-3</sup>, odmiennym niż dla pozostałych badanych układów, za to takim samym, jak w badaniach Potkonjaka i innych [92], dotyczących rozpuszczania elektrody miedzianej w roztworze kwasu trifluorooctowego. Badania wykazały, że dynamika układu V/CF<sub>3</sub>COOH łączy różne cechy wcześniej opisanych przeze mnie układów z udziałem elektrod wanadowych. Częstotliwość oscylacji również zmniejsza się wraz z rosnącą szybkością wirowania (oscylacje dla szybkości wirowania 1000 rpm miały 8 razy większą częstotliwość niż dla 6000 rpm).

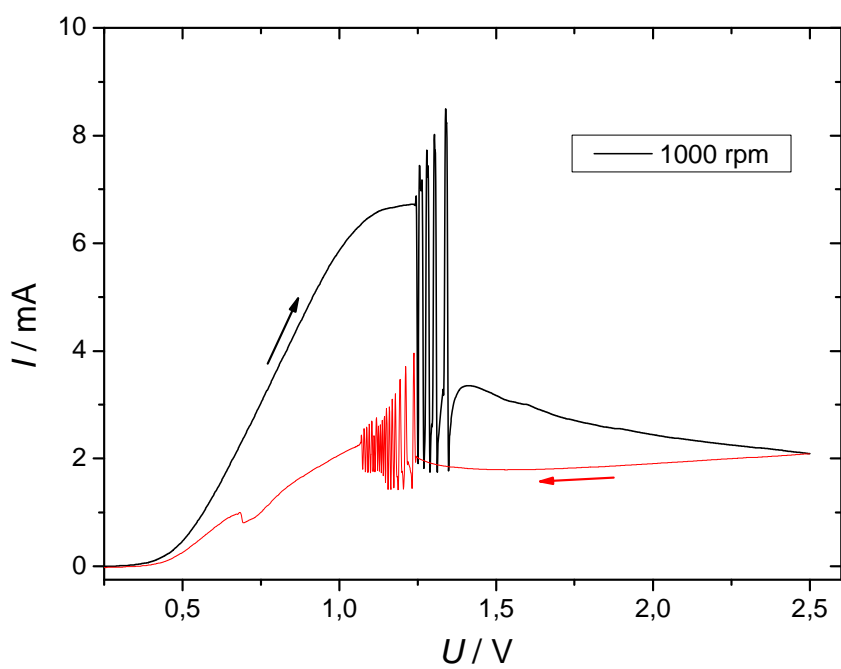
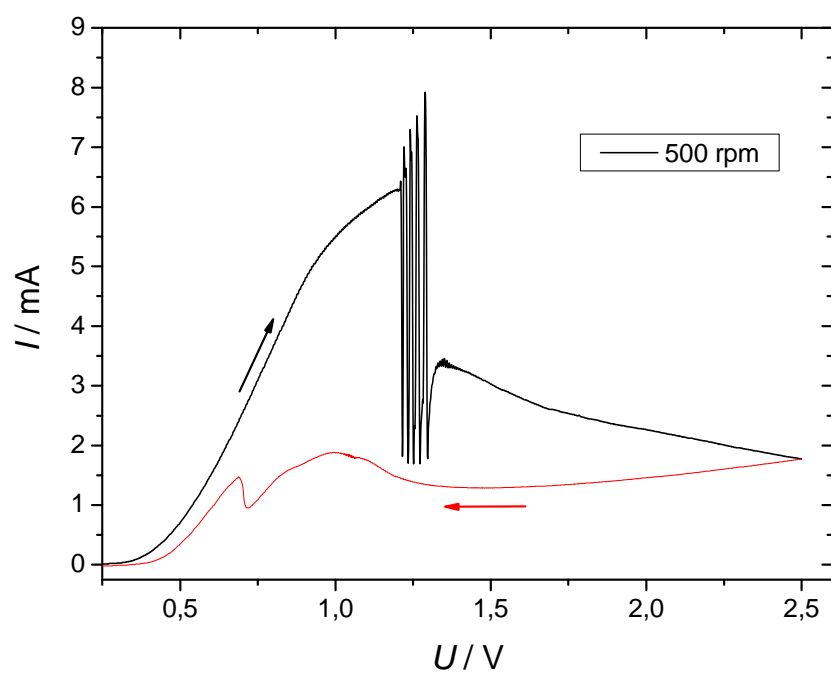
Specyficzną cechą oscylacji obserwowanych w układzie V/CF<sub>3</sub>COOH jest natomiast zmiana ich charakterystyki wraz ze wzrostem szybkości wirowania. Poniżej 1000 rpm układ przejawia oscylacje tylko w trakcie pierwotnego skanu anodowego, dla szybkości wirowania pomiędzy

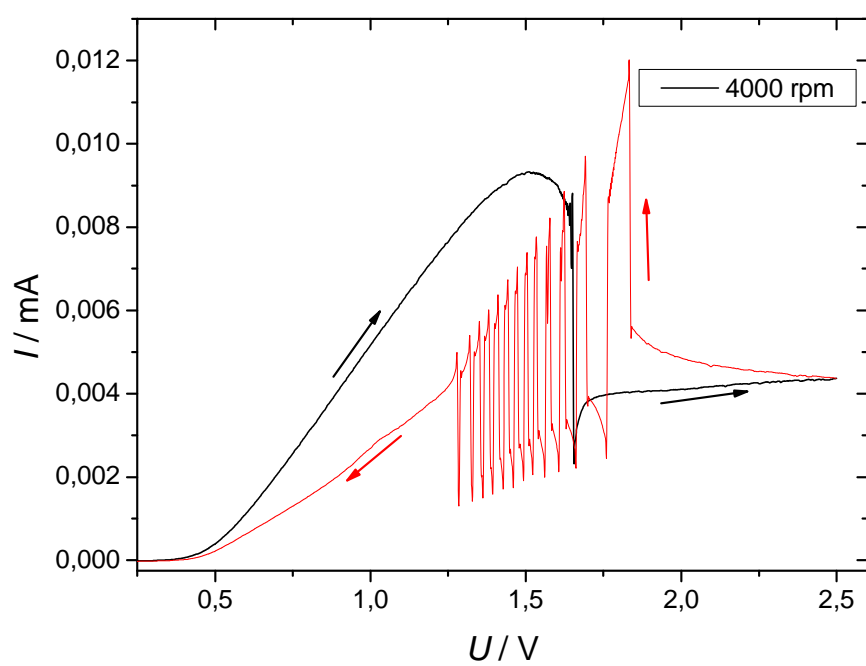
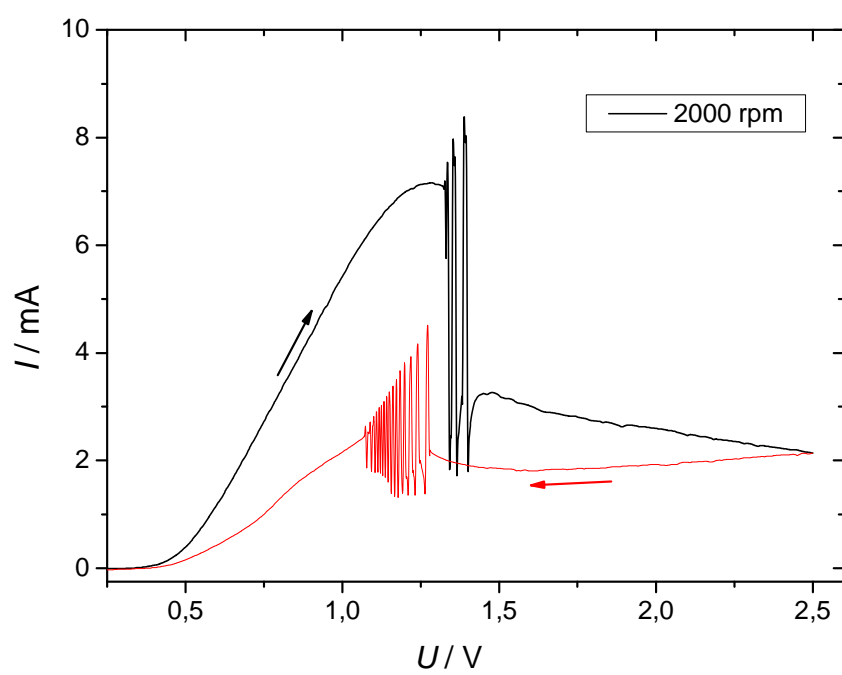
1000 rpm i 3000 rpm - zarówno podczas anodowego, jak i podczas powrotnego skanu katodowego. Powyżej 3000 rpm oscylacje wystąpiły tylko podczas powrotnego skanu katodowego (Rys. 74).

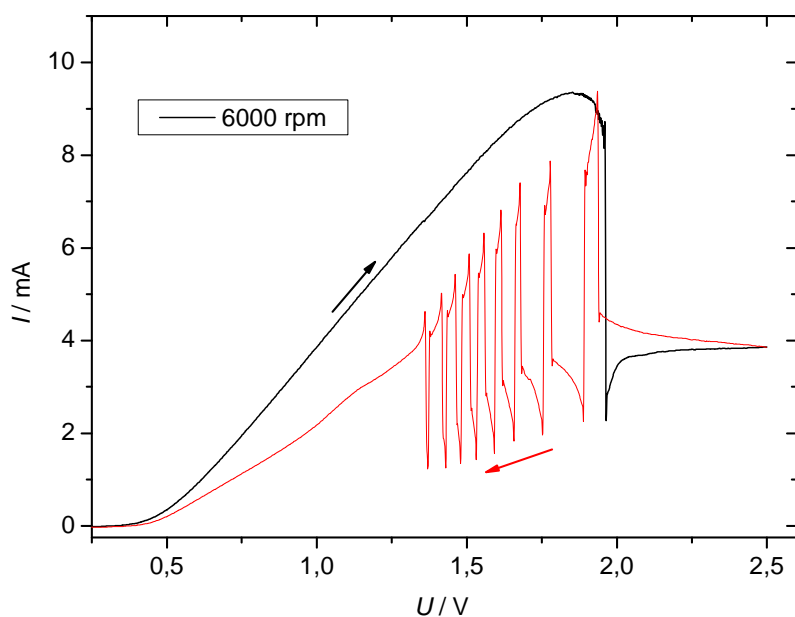
Układ  $V/CF_3COOH$ , podobnie jak poprzednio opisane, może znajdować się w dwóch stanach: niskoprądowym i wysokoprądowym, składających się na zachowanie bistabilne. Niestety, w przeciwieństwie do wyżej opisanych układów, przejście z quasistacjonarnego stanu niskoprądowego w zakresie napięcia, w którym układ jest bistabilny, do stanu quasistacjonarnego w zakresie napięcia, w którym układ jest monostabilny, nie odbywa się na drodze wyraźnego pionowego skoku. Ze względu na to, na diagramie stabilności na Rys. 75 zaznaczyłem jedynie zakresy występowania oscylacji.



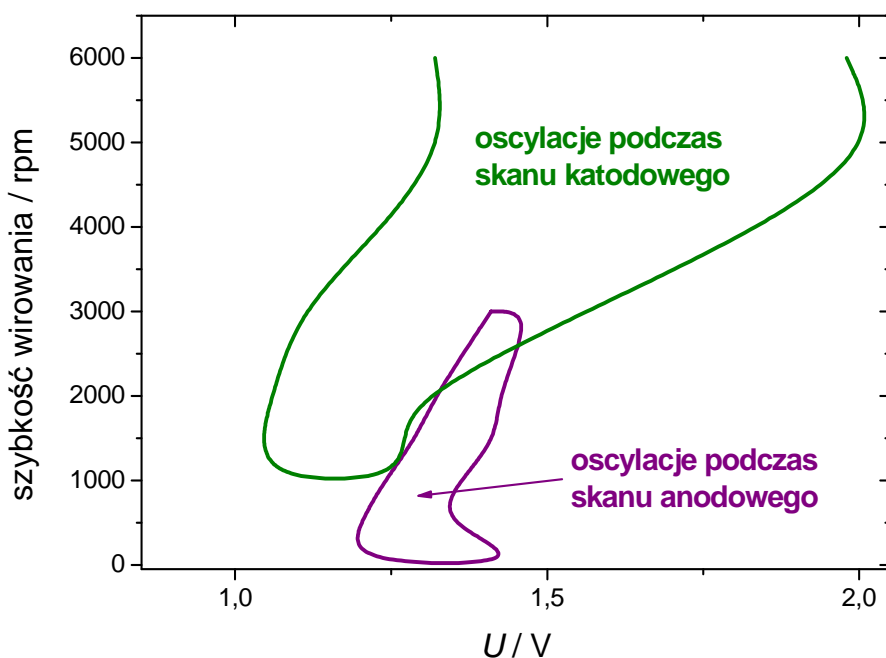








Rys. 74 Krzywe I-U zarejestrowane w warunkach potencjodynamicznych ( $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) podczas elektrozotwarzania elektrody wanadowej ( $\phi = 1 \text{ mm}$ ) w roztworze  $\text{CF}_3\text{COOH}$  o stężeniu  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , dla różnych prędkości wirowania (podanych na rysunkach), w temperaturze  $T = 0^\circ\text{C}$  Czarna krzywa: pierwotny przebieg anodowy, czerwona krzywa: powrotny przebieg katodowy [III]



Rys. 75 Diagram stabilności dla roztworzenia wirującej elektrody wanadowej w  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztworze  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ . Granice obszaru bistabilności nie są zaznaczone ze względu na trudności w ich jednoznacznym określeniu [III]

#### **8.6.5. Elektrozotwarzanie elektrody wanadowej w kwasie chlorowodorowym i kwasie octowym**

Podczas elektrozotwarzania wanadu w kwasie chlorowodorowym i w kwasie octowym o stężeniu  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  nie znalazłem przejawów dynamicznych niestabilności podobnych do opisanych wyżej. W pierwszym przypadku może to być spowodowane stosunkowo wysoką rozpuszczalnością chlorkowych soli wanadu lub rozpuszczaniem filmu tlenku wanadu  $\text{V}_2\text{O}_5$  pod wpływem agresywnych jonów chlorkowych  $\text{Cl}^-$ , co oznacza korozję wżerową i wynikającą z tego depasywację elektrody. W drugim przypadku kwas octowy, jako słaby elektrolit, sprawia, że opór roztworu jest dość wysoki, co może uniemożliwiać stworzenie warunków niezbędnych do wystąpienia dynamicznych niestabilności.

#### **8.7. Teoretyczny model dynamicznych niestabilności w układzie $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$ .**

Jak wynika z powyższego opisu badań, anodowe rozwarzanie wanadu jest trudne do jednoznacznego eksperymentalnego opisu z powodu dużej złożoności chemicznej układu oraz dużej szybkości procesu elektrozotwarzania, nawet w obszarze pasywnym, co utrudnia uzyskanie odtwarzalnych, ustabilizowanych zachowań, w tym oscylacji i bistabilności. W takich skomplikowanych przypadkach pomocny może być opis dynamiki układu, uzyskany za pomocą modelu teoretycznego. Model taki zawiera rozsądne uproszczenia, a zatem uwzględnia jedynie te właściwości realnego układu, które są niezbędne dla wystąpienia dynamicznych niestabilności. Teoretyczne obliczenia pomagają wtedy lepiej zrozumieć istotę mechanizmu oscylacji i multistabilności i pomagają w ich jakościowej analizie, a nawet mogą wykazać istnienie zachowań trudnych do uchwycenia w eksperymencie.

Poniżej przedstawiam założenia modelu, jego konstrukcję matematyczną oraz reprezentatywne wyniki obliczeń, które zostaną porównane z wynikami eksperymentalnymi.

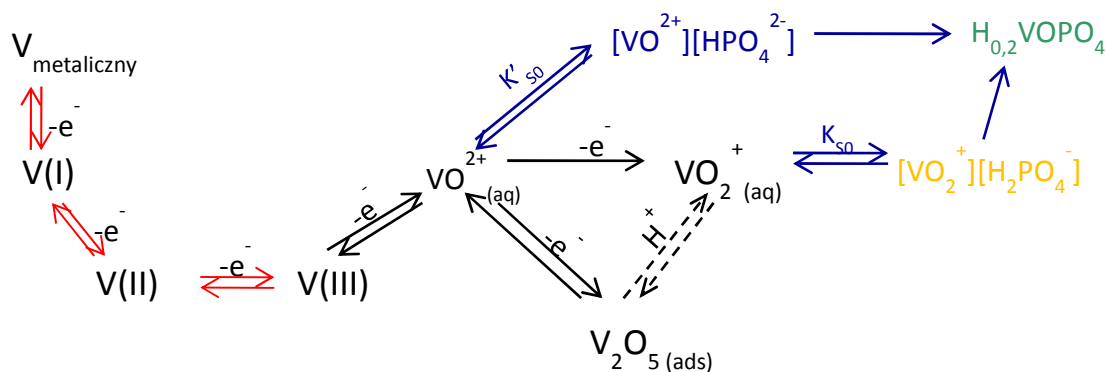
##### **8.7.1. Elektrochemiczne właściwości układu $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$**

Mój model w dużym stopniu wykorzystuje zasadniczą konstrukcję teoretyczną stworzoną przez Kopera i Sluytersa do symulowania oscylacji towarzyszących przejściom między stanem

aktywnym i pasywnym elektrod stałych [71]. Model ten zmodyfikowałem dostosowując go do specyficznych chemicznych i elektrochemicznych właściwości układu V/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Pierwszym krokiem w konstrukcji mojego modelu jest wybór chemicznych połączeń wanadu, które biorą istotny udział w procesie elektrochemicznym prowadzącym do wystąpienia dynamicznych niestabilności [93]. Powierzchnia metalicznego wanadu ulega spontanicznemu utlenieniu w kontakcie z tlenem atmosferycznym bądź rozpuszczonym w wodzie, tworząc warstwę V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W warunkach elektrochemicznych, zależnie od narzuconego na elektrodę potencjału, powstają różne formy związków wanadu na różnym stopniu utlenienia: wanadu(I), wanadu(II), wanadu(III), wanadu(IV) i wanadu(V), a ich wzajemne proporcje zależą między innymi od tego potencjału.

Schemat możliwych przemian redoks wanadu, utlenianego anodowo w środowisku kwasu fosforowego, przedstawia Rys. 76.



Rys. 76 Ogólny schemat elektroutleniania wanadu w środowisku kwasu fosforowego(V). Strzałki czerwone obrazują etapy, które mogą przebiegać zarówno na drodze chemicznej (nie przyczyniające się do wzrostu płynącego w układzie prądu), jak i z udziałem procesów elektrodowych. Strzałki przerywane symbolizują chemiczne (z udziałem jonów H<sup>+</sup>) rozpuszczanie warstwy tlenku wanadu bez zmiany stopnia utlenienia. Strzałki niebieskie oznaczają procesy wytrącania/rozpuszczania osadów. Wzory soli fosforanowych zapisane są czcionką, której kolor odpowiada kolorowi tych związków w rzeczywistości.

Wanad na stopniach utlenienia od +I do +III może występować w wielu różnych formach, w zależności od potencjału elektrody i pH roztworu. W moim przypadku, ponieważ dynamiczne

niestabilności występują dla stosunkowo dodatnich potencjałów (rozpoczynających się przy potencjałach co najmniej 200 mV wyższych od potencjału standardowego pary V(IV)/V(V) w środowisku mocnych kwasów, który wynosi +0,768 V vs SCE [93]), nie jest niezbędne uwzględnianie form na niższych niż IV stopniach utlenienia.

Zgodnie z Rys. 56, podczas elektrozotwarzania wanadu w warunkach potencjodynamicznych pierwszym wizualnie wykrywalnym efektem tego procesu jest spływający z elektrody niebieski strumień dobrze rozpuszczalnych związków wanadu na czwartym stopniu utlenienia, a kolejnym - formujący się na powierzchni elektrody zielony osad soli wanadu na mieszanym +IV/+V stopniu utlenienia (z dominującą zawartością słabo rozpuszczalnego związku wanadu na piątym stopniu utlenienia). Przy potencjałach o około 0,3 V mniej dodatnich od potencjału, dla którego pojawiają się oscylacje, spływający z elektrody niebieski strumień związku wanadu(IV) całkowicie zanika, co jest istotną wskazówką, że związki wanadu(IV) nie odgrywają kluczowej roli w interesujących mnie dynamicznych niestabilnościach.

W świetle opisanych powyżej obserwacji istnieją trzy możliwe sposoby uwzględnienia w modelu powstawania połączeń V(IV) i V(V) jako końcowych produktów procesu elektROUTLENIANIA.

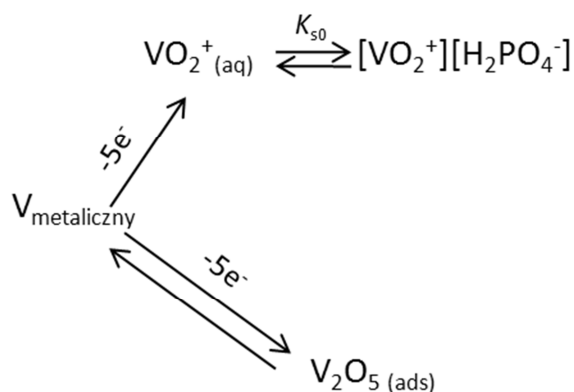
**Pierwszy** z nich polega na uwzględnieniu stężenia obu powstających produktów reakcji –  $\text{VO}^{2+}$  i  $\text{VO}_2^+$ , których stężenia będą wtedy zmiennymi dynamicznymi. Wymaga to opisu prądu faradajowskiego płynącego w układzie jako składającego się z dwóch części, towarzyszących produkcji jonów wanadu(IV) i wanadu(V). Takie rozwiązanie ma jednak dwie podstawowe wady – po pierwsze dodatkowa zmienna dynamiczna zwiększa stopień skomplikowania modelu i niezbędnych obliczeń, po drugie, zwiększa się ilość parametrów, których wartość należy zmierzyć lub – jeśli zmierzenie tych parametrów jest niemożliwe (a w tym przypadku mamy do czynienia z taką sytuacją) – oszacować lub przyjąć wartość dającą pożądane wyniki.

**Drugi** sposób polega na przyjęciu założenia, że w istotnym dla niestabilności obszarze potencjałów stosunek szybkości reakcji powstawania jonów V(IV) i V(V) jest praktycznie stały. Takie założenie pozwala zastąpić opis dwóch procesów, prowadzących do dwóch produktów, opisem jednego procesu, prowadzącego do powstawania jonów  $\text{VO}_{2-x}^{(1+x)+}$  ( $0 < x < 1$ ), tworzących razem z obecnymi w środowisku anionami kwasu fosforowego(V)

trudno rozpuszczalną sól, w której wanad występuje na mieszanym stopniu utlenienia. Wyniki uzyskane z przeprowadzonych w ten sposób obliczeń są w pełni zgodne z bardziej skomplikowanym modelem (jeśli spełnione są przyjęte założenia).

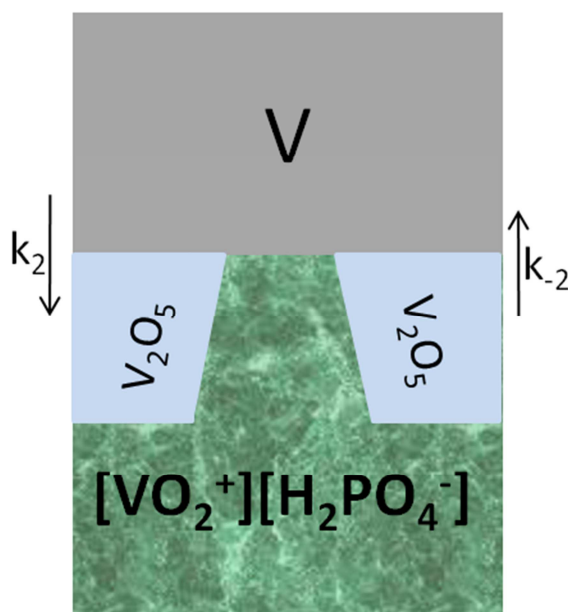
**Trzeci** sposób opiera się na założeniu, że jony V(IV) powstające na elektrodzie i opuszczające ją przed utlenieniem do jonów V(V) są produktem ubocznym, który nie bierze udziału w procesach mających jakikolwiek wpływ na pasywację elektrody. Udział jonów  $\text{VO}_2^+$  ogranicza się więc wtedy do zwiększenia natężenia płynącego prądu faradajowskiego. Pominięcie tworzenia V(IV) pozwala w tej sytuacji uprościć obliczenia bez szkody dla obrazu zachowań układu za cenę nieścisłości w wartościach mierzonego prądu. Nieścisłości te są jednak bez znaczenia, ponieważ celem modelu jest odwzorowanie jakościowych zachowań układu. Dodatkowo, nie wszystkie parametry modelu są znane, przez co uzyskanie dokładnych wyników nie jest możliwe, dlatego wprowadzenie dodatkowych nieścisłości nie jest wadą tego rozwiązania.

Jak pokazały wstępne badania (8.1), w zakresie napięć, w których występują oscylacje, głównym produktem procesu elektroutleniania są związki wanadu(V). Warstwa osadu soli powstająca na elektrodzie w trakcie oscylacji zawierała głównie wanad(V) [81], uzasadnione jest założenie o nieznacznym wpływie powstawania związków wanadu(IV) na natężenie płynącego w układzie prądu faradajowskiego. Wstępne obliczenia wykonane dla pierwszego i drugiego przybliżenia charakterystyki modelowanego układu nie ujawniły żadnych dodatkowych zachowań dynamicznych w porównaniu z modelem wykorzystującym trzecie rozwiązanie. Dlatego uznałem za uzasadnione maksymalne uproszczenie chemicznej strony modelu układu V/ $\text{H}_3\text{PO}_4$ . W konsekwencji zaproponowałem następujący uproszczony schemat procesów elektrochemicznych, stanowiących podstawę modelu teoretycznego (Rys. 77). Zgodnie z tym schematem wanad utleniany przy odpowiednio dodatnich potencjałach przechodzi w dwie formy: zaadsorbowaną warstwę  $\text{V}_2\text{O}_5$  oraz jony  $\text{VO}_2^+$ . Jeśli iloczyn stężenia jonów  $[\text{VO}_2^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  przekroczy iloczyn rozpuszczalności  $K_{s0}$ , jony  $\text{VO}_2^+$  tworzą (prawdopodobnie porowaty) osad z jonami  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .



Rys. 77 Uproszczony schemat procesów elektROUTLENIA elektrody wanadowej w środowisku fosforanów, zredukowany do procesów i form kluczowych dla modelowania dynamicznych niestabilności [IV]

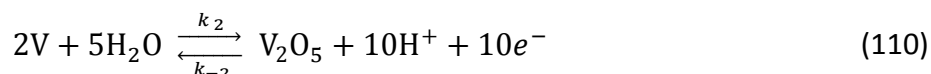
Niezależny od potencjału proces tworzenia/rozpuszczania tego osadu prowadzi do wykształcenia prądu granicznego.



Rys. 78 Schemat budowy granicy faz  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$ . Zależny od potencjału proces utleniania wanadu prowadzi do powstania porowatej warstwy soli  $[\text{VO}_2^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  oraz inhibitującej warstwy  $\text{V}_2\text{O}_5$ .  $k_2$  i  $k_{-2}$  oznaczają zależne od potencjału stałe szybkości procesów powstawania/zanikania  $\text{V}_2\text{O}_5$  [IV]



Zwarta warstwa zaadsorbowanego  $V_2O_5$  (Rys. 78) blokuje natomiast przeniesienie elektronów i wzrastający, wraz z rosnącym potencjałem, stopień pokrycia elektrody  $\theta$  warstwą tego tlenku jest źródłem N-kształtnego ujemnego oporu różniczkowego na zależności  $I-E$ . Zatem głównym źródłem niestabilności w modelowanym układzie jest zależna od potencjału adsorpcja/desorpcja  $V_2O_5$ , wyrażona w postaci zależnej od pH równowagi redoks pomiędzy  $V_2O_5$  i V:



Chemiczne rozpuszczanie warstwy tlenku wanadu z udziałem jonów  $H^+$  uznałem za zanedbywalne, ponieważ w warunkach pomiaru elektrochemicznego równowaga chemicznego rozpuszczania tej substancji jest przesunięta w stronę jego tworzenia [93]. Dodatkowo, jak wykazałem, uwzględnienie takiego procesu w obliczeniach albo praktycznie nie wpływa na wynik modelowania (jeśli przyjęta szybkość chemicznego roztwarzania  $V_2O_5$  jest mała) albo, z drugiej strony, całkowicie uniemożliwia oscylacje (jeśli przyjęta szybkość takiego procesu znacząco przekracza szybkość elektrochemicznego tworzenia tlenku  $V_2O_5$ ). Wartość stałej szybkości chemicznego rozpuszczania tlenku wanadu nie jest znana, jednak niezależnie od jej wartości, uwzględnienie reakcji chemicznego rozpuszczania tlenku wanadu(V) nie powoduje, że modelowy układ wykazuje jakościowo nowe zachowanie dynamiczne.

Podsumowując, kształt zależności  $I-E$  (lub  $I-U$ ) gdzie  $U$  jest przyłożonym zewnętrznym napięciem, a  $E$  oznacza skok potencjału na granicy faz elektroda pracująca|roztwór, w zakresie potencjałów odpowiadających występowaniu dynamicznych niestabilności, jest zależny od trzech głównych czynników: (i) wykładniczego wzrostu szybkości anodowego utleniania  $V(0)$  do  $VO_2^+$  z potencjałem, (ii) wytrącania się porowatego osadu  $[VO_2^+][H_2PO_4^-]$ , którego rozpuszczalność ogranicza maksymalne natężenie prądu oraz (iii) równoległego tworzenia inhibitującej zaadsorbowanej warstwy  $V_2O_5$ , która przyczynia się do powstania obszaru ujemnego oporu różniczkowego, przebiegającego zgodnie z reakcją (110).

Stałe szybkości  $k_2$  i  $k_{-2}$ , odpowiednio, elektrochemicznego tworzenia i niszczenia warstwy  $V_2O_5$  zależą od potencjału w następujący (analogiczny do zaproponowanego w oryginalnym modelu Kopera i Sluytersa [71]) sposób:

$$k_2(E) = k_2^0 \cdot e^{\frac{\beta F}{2RT}(E-E_2^0)} \quad (111)$$

$$k_{-2}(E) = k_{-2}^0 \cdot e^{-\frac{(1-\beta)F}{2RT}(E-E_2^0)} [H^+]^{10} \quad (112)$$

gdzie założyłem, że współczynniki stechiometryczne jonów  $[H^+]$  w procesie redukcji  $V_2O_5$  mogą zostać przeniesione do równań kinetycznych.

Oczywiście wykładnik przy stężeniu jonów wodorowych, wynoszący aż 10, jest stosunkowo wysoki, być może nawet mało realny, szczególnie biorąc pod uwagę, że opiera się jedynie na podstawie równań stechiometrycznych, które mogą być sumą etapów o różnej szybkości. Jednak obliczenia numeryczne wykazały, że dokładna wartość tego wykładnika nie decyduje o możliwości wystąpienia dynamicznych niestabilności, ze względu na buforujące działanie kwasu fosforowego. Innymi słowy, wartość członu  $[H^+]^p$  pozostaje praktycznie stała w trakcie obliczeń, niezależnie od wartości  $p$ , a zatem wybór  $p$  wyznacza tylko odpowiednią wartość stałej szybkości  $k_{-2}^0$ .

Interpretacja nachylenia Tafela dla procesów  $n$ -elektronowych jest bardziej złożona niż w przypadku procesu 1-elektronowego i zależy głównie od tego, czy za szybkość procesu odpowiada ten sam etap reakcji, zarówno w katodowym, jak i anodowym kierunku [94, 95].

Dla uproszczenia przyjąłem więc, że kinetyka (stosunkowo wolnego) procesu  $V(IV) \rightleftharpoons V(V)$  decyduje o szybkości całej reakcji [95]; odpowiednio, anodowy współczynnik przejścia  $\beta_n$  jest równy wartości  $\beta$  dla tego jednoelektronowego procesu i został przyjęty za równy 0,36 [96]. W konsekwencji  $\alpha_n$  został w moim modelu przyjęty za równy  $1-\beta_n$ . Wartość  $\beta_n$  okazała się jednym z czynników wpływających na zgodność z eksperymentem takich charakterystyk, jak zakres potencjału, dla którego zachodzą oscylacje czy wielkość natężenia prądu. Dokładna wartość  $\beta_n$  nie determinuje jednak występowania (bądź braku) dynamicznych niestabilności. Zatem w przeciwieństwie do klasycznej elektrochemii, skupionej na dokładnym wyznaczaniu wszystkich parametrów kinetycznych i termodynamicznych, w modelowaniach zorientowanych na analizę dynamiki układu można było traktować  $\beta_n$  jako parametr dobieralny. Podstawową rolą równań (110), (111), (112) jest więc opisanie zależności

stopnia pokrycia elektrody przez inhibitującą warstwę od potencjału, która to zależność wyjaśnia obszar N-NDR na krzywej  $I-E$ .

W wyrażeniu opisującym anodowy prąd faradajowski:

$$I_F = nFAf_R k_1(E) \cdot T(E) \cdot S (C_{VO_2^+}) \quad (113)$$

dla  $k_1(E)$  przyjąłem analogiczny charakter jak dla  $k_2$  i  $k_{-2}$  powyżej.  $k_1(E)$  to zależna od potencjału stała szybkości najwolniejszego etapu procesu elektrodowego:

$$k_1(E) = k_1^0 \cdot e^{\frac{\beta F}{RT}(E-E_1^0)} \quad (114)$$

Reakcja odwrotna (elektroredukcja) została pominięta, ponieważ jej szybkość przy tak dodatnich potencjałach jak te, które odpowiadają oscylacjom i bistabilności, jest pomijalna. Dodatkowo  $f_R$  oznacza współczynnik szorstkości elektrody wanadowej. Iloczyn  $Af_R$ , geometrycznej powierzchni elektrody wanadowej ( $A$ ) i współczynnika szorstkości określa rzeczywistą powierzchnię dostępną w procesie przeniesienia ładunku.  $T(E) = 1 - \theta(E)$  (gdzie  $\theta$  określa stopień pokrycia elektrody warstwą  $V_2O_5$ ) to funkcja określająca, jaka część elektrody nie jest pokryta inhibitującą warstwą zaadsorbowanego  $V_2O_5$ , dzięki czemu może tam zachodzić utlenianie  $V(0)$ . Z kolei zdefiniowana równaniem (115) wartość  $S$  określa, podobnie jak u Kopera i Sluytersa [71], ograniczenie szybkości roztwarzania wanadu przez iloczyn rozpuszczalności  $K_{s0}$  porowatej warstwy soli  $[VO_2^+][H_2PO_4^-]$ :

$$S = 1 - \frac{C_{VO_2^+}}{C_{\max}} \quad (115)$$

gdzie maksymalne stężenie jonów  $VO_2^+$ ,  $C_{\max}$  jest określone przez iloczyn rozpuszczalności  $[VO_2^+][H_2PO_4^-] K_{s0}$ :

$$K_{s0} = C_{\max} \cdot [H_2PO_4^-] \quad (116)$$

Tak więc, jeśli początkowo w roztworze przy granicy faz z elektrodą nie ma w ogóle jonów  $VO_2^+$ , powstające w reakcji elektroutleniania wanadu jony  $VO_2^+$  swobodnie migrują i dyfundują w stronę głębi roztworu. Jeżeli, dla danej wartości stężenia jonów  $H_2PO_4^-$ , wartość iloczynu stężeń osiąga iloczyn rozpuszczalności, prawdopodobieństwo takiego transportu spada do zera. Dla pośrednich wartości stężenia jonów  $VO_2^+$  przyjmuję, że

prawdopodobieństwo zatrzymania takiego jonu w porowatej warstwie soli jest liniowo proporcjonalne do stężenia tych jonów.  $S$  może przyjmować wartości w zakresie od 0 do 1. Pozostałe symbole w równaniu (113) mają swoje standardowe znaczenie.

Z wartości stałych dysocjacji kwasu fosforowego wynika, że spośród jonowych form kwasu fosforowego(V) tylko  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  występuje w roztworze w znaczących ilościach. Dla stężeń bliskich  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  jedynie około 6% cząsteczek kwasu fosforowego jest zdysocjowane do  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , a bardziej zdysocjowane formy występują w pomijalnych stężeniach. Ponieważ równowaga kwas-zasada ustala się bardzo szybko w porównaniu z innymi procesami, równowagowe stężenie jonów  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  może zostać opisane jako zależne od stężenia jonów  $\text{H}^+$  i cząsteczek  $\text{H}_3\text{PO}_4$  poprzez pierwszą stałą dysocjacji  $K_a$ .

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (117)$$

Ponadto, ponieważ kwas fosforowy jest obecny w nadmiarze w porównaniu z ilością zużywaną w reakcjach chemicznych przy powierzchni elektrody, jego równowagowe stężenie ( $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ ) przy powierzchni elektrody może być przyjęte za praktycznie stałe i równe równowagowemu stężeniu w głębi roztworu, dla danego całkowitego stężenia kwasu fosforowego(V).

Dodatkowym warunkiem, który muszą spełnić stężenia wszystkich jonów, poza obszarem podwójnej warstwy elektrycznej, jest warunek elektroobojętności roztworu

$$C_{\text{VO}_2^+} + [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (118)$$

który w połączeniu z równaniem (116) pozwala wyprowadzić następujące wyrażenie na stężenie  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  przy powierzchni elektrody:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{C_{\text{VO}_2^+} + \sqrt{(C_{\text{VO}_2^+})^2 + 4K_a[\text{H}_3\text{PO}_4]}}{2} \quad (119)$$

### 8.7.2. Równania definiujące układ dynamiczny

Mój modelowy układ opisany jest przez dwie zmienne dynamiczne, które wystarczają do modelowania bistabilności i periodycznych zachowań oscylacyjnych. Są to: potencjał elektrody pracującej  $E$  oraz powierzchniowe stężenie jonów  $\text{VO}_2^+$ . W bardziej ogólnym ujęciu mógłbym uwzględnić również równolegle biegnący proces prowadzący do wytwarzania jonów  $\text{VO}_2^+$  oraz dynamikę zmiany pokrycia elektrody ( $\theta$ ) inhibitującą warstwą  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ale obliczenia numeryczne pokazały, że takie rozszerzenie modelu nie prowadzi do jakościowo nowych zachowań oscylacyjnych (na przykład do złożonych oscylacji mieszanych o wysokiej i niskiej amplitudzie). Dlatego do opisu dynamiki  $d\theta/dt$ , określonego przez stechiometrię równania (110):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2(E)(1 - \theta) - k_{-2}(E)\theta[\text{H}^+]^{10} \quad (120)$$

zastosowałem, jako uzasadnione, przybliżenie stanu stacjonarnego  $d\theta/dt = 0$ , przyjmując natychmiastowe dopasowanie stanu pokrycia elektrody do aktualnego potencjału,:

$$\theta_{ss} = \frac{1}{1 + \frac{k_{-2}^0}{k_2^0} e^{\frac{F}{RT}(E-E_2^0)}[\text{H}^+]^{10}} \quad (121)$$

Stosunek stałych szybkości  $k_{-2}$  i  $k_2$  nie odpowiada stałej równowagi całkowitego 5-elektronowego procesu, a jedynie najwolniejszego etapu  $\text{V(IV)} \rightleftharpoons \text{V(V)}$  limitującego szybkość całego procesu (110).

Kolejny etap konstrukcji modelu wynika z zasady zachowania ładunku dla typowego obwodu zastępczego (por. Rys. 32), gdzie całkowity prąd dzieli się na część faradajowską i pojemnościową:

$$I_{\text{tot}} = I_f + I_c = I_f + Af_R C_d \frac{dE}{dt} \quad (122)$$

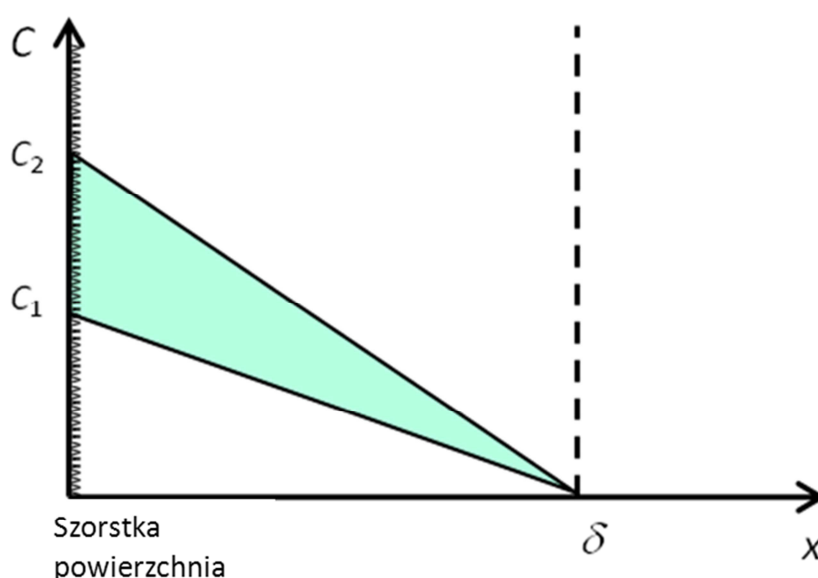
przy czym prąd faradajowski jest opisany równaniem (113),  $A$  oznacza powierzchnię elektrody,  $f_R$  wspomniany wyżej współczynnik szorstkości, a  $C_d$  w wyrażeniu na prąd pojemnościowy oznacza różniczkową pojemność warstwy podwójnej na jednostkę

powierzchni, dla uproszczenia przyjętą jako wartość stała, niezależna od potencjału. Ponieważ model opisuje zachowanie układu w warunkach stałoprądowych,  $Z_f$  na Rys. 32 oznacza impedancję procesu dla zerowej częstotliwości.

Połączenie równań (113), (115), (121) i (122) prowadzi do poniższej zależności opisującej dynamikę zmian potencjału elektrody. Jest to pierwsze z dwóch równanie definiujące opisany układ dynamiczny [IV]:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U - E}{f_R A C_d R_S} - \frac{n F k_1(E) \cdot (1 - q) \cdot \left(1 - \frac{C_{VO_2^+}}{C_{max}}\right)}{C_d} \quad (123)$$

Drugie równanie opisuje dynamikę zmian stężenia jonów  $VO_2^+$  na powierzchni elektrody jako wynik ich powstawania podczas elektROUTLENIA metalicznego wanadu oraz dyfuzji i migracji w stronę głębi roztworu. Podstawą do jego wyprowadzenia było nernstowskie przybliżenie liniowej warstwy dyfuzyjnej o grubości  $\delta$ , zobrazowane schematem na Rys. 79.



Rys. 79 Dwa zlinearyzowane profile stężeniowe jonów  $VO_2^+$  w warstwie dyfuzyjnej Nernsta o grubości  $\delta$  odpowiadające różnym czasom anodowego utleniania wanadu [IV]

Zmianie stężenia, w pewnym kroku czasowym  $dt$ , rozpuszczalnej formy wanadu  $VO_2^+$  na powierzchni elektrody z  $C_1$  do  $C_2$  odpowiada zmiana ilości tych jonów w warstwie dyfuzyjnej

równa  $\frac{1}{2}(C_2 - C_1)V$  gdzie  $V$  to objętość warstwy dyfuzyjnej. Należy zaznaczyć, że objętość ta jest praktycznie równa  $A\delta$  natomiast przeniesienie elektronów zachodzi na granicy faz o efektywnej powierzchni  $f_R A$ . Uwzględniając powyższe założenia, wyprowadziłem następujące równanie opisujące dynamikę zmian powierzchniowego stężenia jonów  $VO_2^+$ , czyli drugie z równań definiujących modelowany układ dynamiczny [IV]:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{VO_2^+}}{dt} = & \frac{2f_R k_1(E) \cdot (1 - \theta) \cdot \left(1 - \frac{C_{VO_2^+}}{C_{\max}}\right)}{\delta} \\ & - \frac{2DC_{VO_2^+}}{\delta^2} - t_{VO_2^+} \frac{2nf_R k_1(E) \cdot (1 - \theta) \cdot \left(1 - \frac{C_{VO_2^+}}{C_{\max}}\right)}{z\delta} \end{aligned} \quad (124)$$

w którym  $D$  oznacza współczynnik dyfuzji jonów  $VO_2^+$ , podczas gdy ich liczba przenoszenia opisana jest jako:

$$t_{VO_2^+} = \frac{\lambda_{VO_2^+} C_{VO_2^+}}{\lambda_{VO_2^+} C_{VO_2^+} + \lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{H_3PO_4} [H_3PO_4]} \quad (125)$$

W równaniu (125)  $\lambda_i$  oznacza przewodnictwo molowe odpowiednich jonów, a  $z$  (tu równe 1) to ładunek elektryczny jonów  $VO_2^+$ , wyrażony w jednostkach ładunku elementarnego.

Grubość warstwy dyfuzyjnej została obliczona na podstawie równania Levicha (126) [97]

$$\delta = 1,61 D^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{6}} \quad (126)$$

gdzie  $D$  oznacza, jak wyżej, współczynnik dyfuzji,  $r$  szybkość wirowania elektrody ( $\text{rad s}^{-1}$ ), a  $\nu$  jest lepkością kinematyczną roztworu.

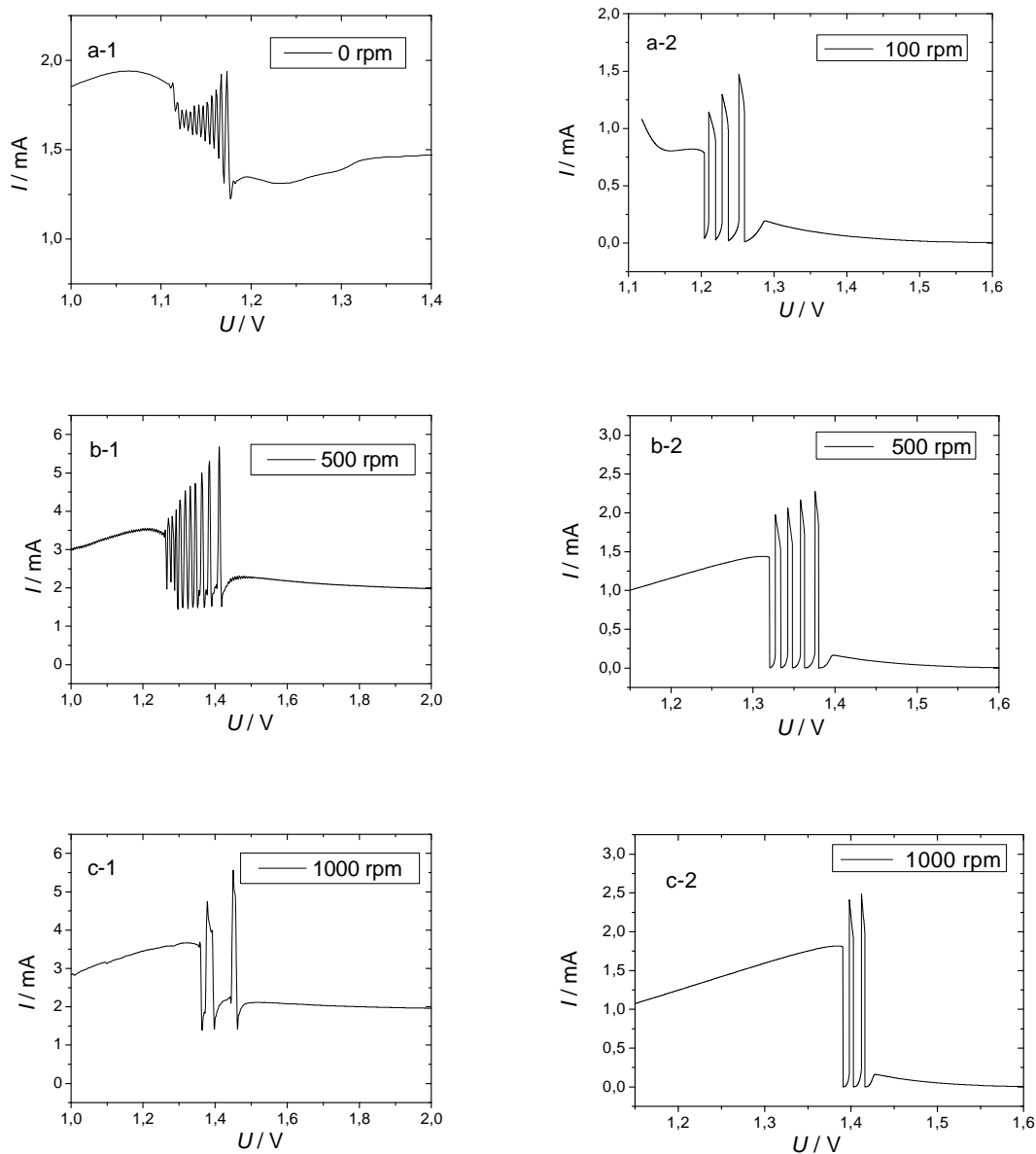
Podsumowując, równania (123) i (124) opisują ilościowo dynamikę elektROUTLENIA WANADU w kwasie fosforowym i mogą być dalej poddane procedurze numerycznego całkowania.

### 8.7.3. Wyniki numerycznego całkowania równań układu dynamicznego

Obliczenia oparte na powyżej opisanym modelu wymagają oczywiście przyjęcia konkretnych wartości dla wszystkich parametrów. Wartości znane - zmierzone lub kontrolowane eksperymentalnie – temperatura, opór omowy roztworu, stężenie kwasu fosforowego, powierzchnia elektrody, szybkość wirowania elektrody, potencjał czy szybkość zmian potencjału – zostały wprowadzone do modelu bez żadnych modyfikacji. Wartości: stałej dysocjacji kwasu fosforowego(V), liczb przenoszenia, gęstości i lepkości kinematycznej roztworu kwasu (niezbędne do obliczenia grubości warstwy dyfuzyjnej), współczynniki dyfuzji jonów  $H^+$  i jonów  $VO_2^+$  [98], potencjał standardowy pary redoks  $VO_2^{2+}_{(aq)}/VO_2^+_{(aq)}$  w środowisku kwaśnym [93] zaczerpnąłem z literatury. Pojemność warstwy podwójnej została przyjęta przeze mnie jako równa  $2 \cdot 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , co jest wartością typową dla gładkich elektrod. Pojemność warstwy podwójnej na elektrodzie wanadowej pokrytej pasywną warstwą tlenków może sięgać  $1 \cdot 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$  [96], dlatego współczynnik szorstkości przyjąłem za równy 5. Pozostałe parametry są bądź niedostępne eksperymentalnie, bądź trudne do zmierzenia lub przynajmniej oszacowania. Należą do nich: standardowe stałe szybkości  $k_1^0$ ,  $k_2^0$ ,  $k_{-2}^0$ , potencjał formalny  $E_2^0$ , iloczyn rozpuszczalności  $K_{s0} [VO_2^+][H_2PO_4]$ . Część z tych parametrów jest ponadto wzajemnie od siebie zależna. Ich wartości zostały zatem wybrane tak, aby miały sensowne fizycznie wartości i prowadziły do możliwie dobrej zgodności modelowych i eksperymentalnych krzywych  $I-U$ . Dodatkowym elementem wpływającym na dobór wartości niektórych parametrów (zwłaszcza  $k_1^0$ ) była konieczność zapewnienia stabilności obliczeń numerycznych – przyjęcie wartości  $k_1^0$  powyżej  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  wymaga, z powodu znaczącego przyspieszenia odpowiedniego procesu, znacznego zmniejszenia kroku czasowego w procesie numerycznego całkowania, przez co czas niezbędny do przeprowadzenia obliczeń drastycznie rośnie.

Poprawność zasadniczej konstrukcji mojego modelu potwierdza to, że w symulacjach numerycznych byłem w stanie odtworzyć zarówno oscylacyjne, jak i bistabilne przebiegi elektROUTLENIAWANADU dla fizycznie wiarygodnych parametrów termodynamicznych i kinetycznych oraz warunków ( $U$ ,  $R_s$ , szybkość wirowania elektrody) bliskich tym panującym podczas eksperymentów. Reprezentatywne zestawienie eksperymentalnych i modelowych przebiegów oscylacyjnych pokazuje Rys. 80

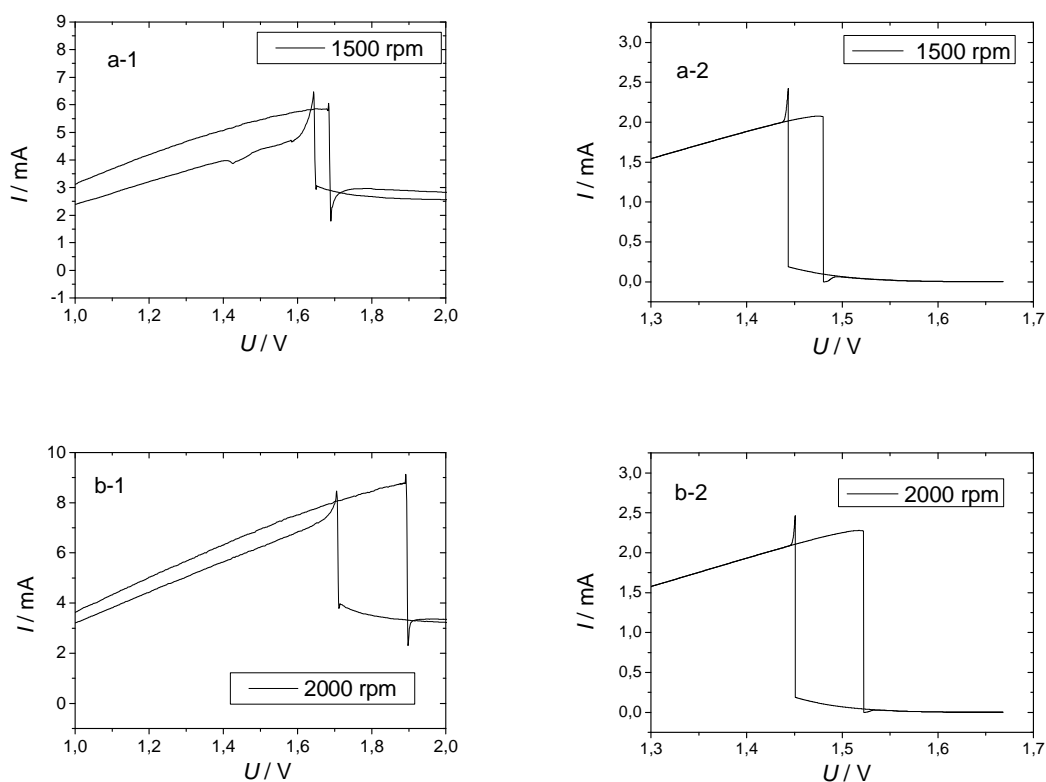


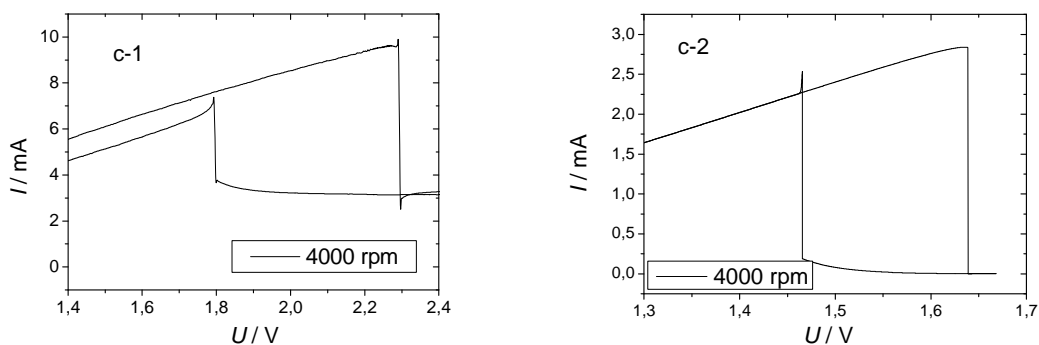


Rys. 80 Zestawienie eksperymentalnych (po lewej: a-1, b-1, c-1) i symulowanych (po prawej: a-2, b-2, c-2) oscylacyjnych przebiegów prądu w funkcji liniowo zmieniającego się napięcia podczas elektroroztworzenia wanadu w środowisku kwasu fosforowego. Warunki eksperymentalne: stacjonarna lub wirująca elektroda wanadowa (drut wanadowy o średnicy 1 mm, osadzony w teflonie), temperatura  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , szybkość skanowania  $v = 10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Parametry modelu:  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2 \times 10^3\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $f_R = 5$ ,  $T = 273\text{ K}$ ,  $C_d = 0,2\text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $A = 7,86 \times 10^{-7}\text{ m}^2$ ,  $R_s = 180\text{ }\Omega$ ,  $E_1^0 = 0,768\text{ V}$ ,  $k_1 = 8 \times 10^{-5}\text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $E_2^0 = 1,168\text{ V}$ ,  $k_2^0/k_2^0 = 1 \times 10^{-20}\text{ mol}^{10}\text{m}^{30}$ ,  $K_{s0} = 5,5 \times 10^4\text{ mol}^2\cdot\text{m}^6$ , szybkość zmian potencjału  $v = 2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Eksperymentalne warunki dla elektrody stacjonarnej zostały w obliczeniach (a-2) przybliżone niską szybkością wirowania (100 rpm) [IV]

Wszystkie teoretyczne przebiegi zostały uzyskane przy założeniu warunków odpowiadających wirującej elektrodzie dyskowej, dzięki czemu podczas symulacji mogłem przyjąć grubość warstwy dyfuzyjnej Nernsta za stałą, zależną jedynie od ustalonej szybkości wirowania. Symulacje odtworzyły również typowo relaksacyjną naturę oscylacji, co wskazuje na znacząco różne skale czasowe dynamiki potencjału elektrody i powierzchniowego stężenia form wanadu.

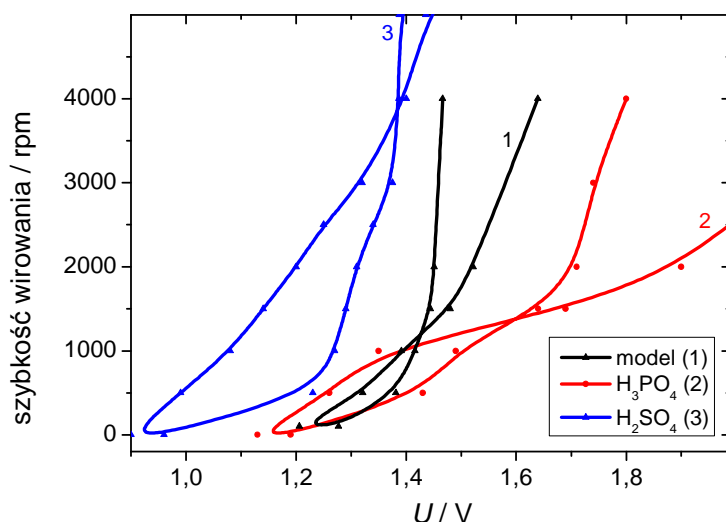
Ponadto, tak jak w opisanych wyżej eksperymentach, zwiększenie szybkości wirowania sprzyjało przechodzeniu od oscylacji do zachowania bistabilnego. Typowe porównanie eksperymentalnych i symulowanych przebiegów wykazujących bistabilność zawarłem na Rys. 81.





Rys. 81 Zestawienie eksperymentalnych (po lewej: a-1, b-1, c-1) i symulowanych (po prawej: a-2, b-2, c-2) bistabilnych przebiegów  $I$ - $U$  podczas elektroroztwarzania wirującej elektrody wanadowej w środowisku kwasu fosforowego. Warunki eksperymentalne: elektroda wanadowa (drut wanadowy o średnicy 1 mm, osadzony w teflonie), temperatura  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , szybkość skanowania  $v = 10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Parametry modelu:  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2 \times 10^3\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $f_R = 5$ ,  $T = 273\text{ K}$ ,  $C_d = 0,2\text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $A = 7,86 \times 10^{-7}\text{ m}^2$ ,  $R_s = 180\text{ }\Omega$ ,  $E_1^0 = 0,768\text{ V}$ ,  $k_1 = 8 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $E_2^0 = 1,168\text{ V}$ ,  $k_2^0/k_2^0 = 1 \times 10^{-20}\text{ mol}^{10}\text{m}^{30}$ ,  $K_{so} = 5,5 \times 10^4\text{ mol}^2\text{m}^6$ , szybkość skanowania  $v = 2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Szybkość wirowania elektrody wanadowej podana w ramce na odpowiednich rysunkach [IV]

Systematyczne obliczenia numeryczne, przeprowadzone dla różnych wartości parametrów bifurkacji: zewnętrznego napięcia  $U$  i szybkości wirowania elektrody dyskowej pozwoliły mi na skonstruowanie teoretycznego diagramu bifurkacji. Rys. 82 przedstawia taki diagram i jego porównanie z diagramami uzyskanymi z przebiegów eksperymentalnych. Można zauważyć, że ogólny kształt wszystkich diagramów jest podobny i przypomina schematycznie narysowaną „rybkę”, tak jak dla typowego oscylatora N-NDR.



Rys. 82 Teoretyczny diagram stabilności (1) modelowego układu dynamicznego opisanego równaniami (123) i (124), porównany z diagramami eksperymentalnymi (2,3) z Rys. 65 i Rys. 69, zarejestrowanymi dla  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  [IV]

Poprzez odpowiednie dobranie niektórych parametrów symulacji, które są a priori nieznane, a więc muszą być dobierane w granicach wyznaczonych przez zachowanie ich sensu fizycznego, można uzyskać kształt symulowanego diagramu bifurkacji zbliżony do eksperymentalnego, dla wartości pozostałych parametrów (w szczególności szybkości wirowania elektrody, potencjału i oporu roztworu) takich samych jak w eksperymencie.

Interesujące jest następnie porównanie głównych cech morfologicznych symulowanych zależności z typowym przebiegiem oscylacji zarejestrowanych w roztworach kwasów innych niż fosforowy. Można zauważyć, że symulowane przebiegi wykazują wiele charakterystyk podobnych do tych zaobserwowanych w innych kwasach. Dla niskich prędkości wirowania i dużych wartości oporu szeregowego  $R_s$  symulowane krzywe  $I-U$  przypominają przebiegi zarejestrowane eksperymentalnie dla utleniania wanadu w roztworze  $\text{HClO}_4$  podczas powrotnego przebiegu potencjału (w kierunku katodowym). Dodatkowo, jakościowa zgodność wyników była nawet lepsza niż dla  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ponieważ zarówno w trakcie symulacji, jak i podczas eksperymentu w środowisku  $\text{HClO}_4$  oscylacje występowały na krzywej  $I-E$  tylko w zakresie potencjałów wykazujących ujemne nachylenie w warunkach staoprądowych. Takie podobieństwa są zrozumiałe – różnice pomiędzy tymi układami powinny być raczej natury ilościowej niż jakościowej, ponieważ istota mechanizmu pasywacji/roztwarzania

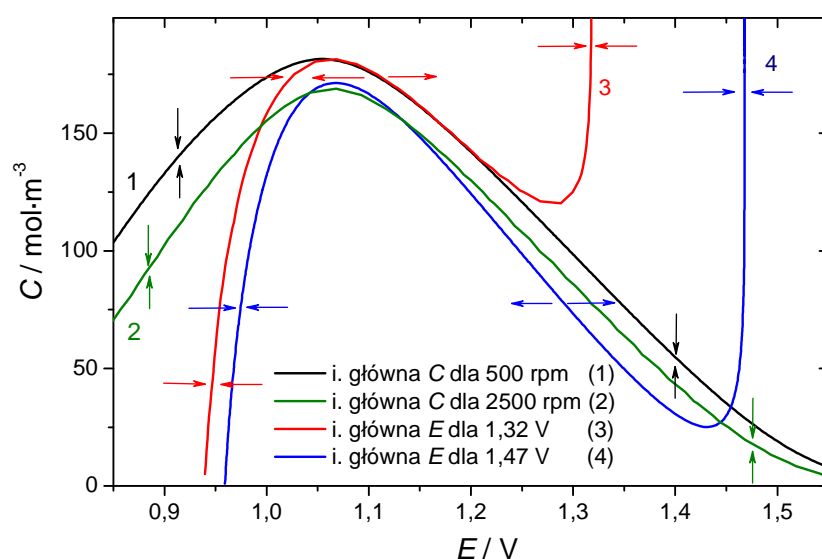
prowadzących do niestabilności powinna być bardzo podobna, a matematyczny rdzeń modeli tych procesów również powinien być podobny lub nawet taki sam. To porównanie sugeruje również, że układ  $V/H_3PO_4$  może być najbardziej skomplikowanym spośród badanych przeze mnie, ponieważ oscylacje występują zarówno w zakresie potencjałów o jawnym ujemnym oporze różniczkowym (N-NDR), jak i w zakresie potencjałów charakteryzującym się ujemnym oporem, ukrytym w warunkach stałoprądowych (HN-NDR). Prawdopodobnie różnice pomiędzy badanymi układami spowodowane są różnicami w składzie i strukturze porowatej warstwy trudno rozpuszczalnych związków wanadu, tworzących się w trakcie anodowego utleniania w kontakcie z kwasowym środowiskiem.

#### **8.7.4. Analiza stabilności układu $V/H_3PO_4$ metodą izoklin głównych**

Standardową techniką w dynamice nieliniowej jest liniowa analiza stabilności stanów stacjonarnych [99]. Chociaż jest to bardzo efektywna technika, może ona nie wystarczyć do wykrycia niestabilności o ściśle nieliniowej naturze. Z tego powodu do analizy stabilności wykorzystałem izokliny główne (izokliny zerowe) [99] równań (123) i (124), czyli zależności funkcyjne  $C$  (stężenia jonów  $VO_2^+$ ) od  $E$ , wyprowadzone z tych równań, obu niezależnie przyrównanych do zera. Miejsce przecięcia obu izoklin głównych, które odpowiada równoczesnemu spełnieniu warunków  $dE/dt = dC/dt = 0$ , określa możliwy stan stacjonarny (lub stany stacjonarne) układu, dla danych parametrów kontrolnych.

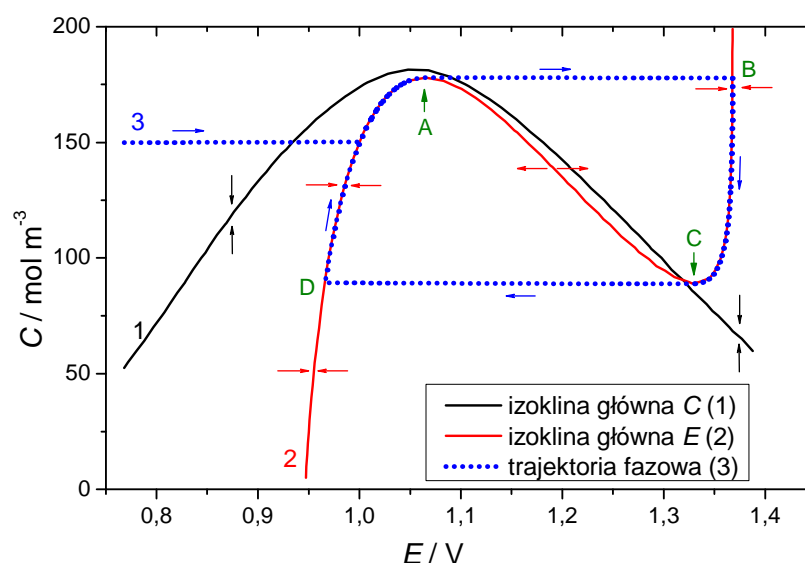
Przewagą takiej analizy opartej na izoklinach nad liniową analizą stabilności jest to, że przekazuje ona również nieliniowe informacje na temat dynamiki systemu w otoczeniu danego stanu stacjonarnego. Do wyznaczenia izoklin i trajektorii fazowych został wykorzystany program XPP-AUT v. 5.99 [75].

Na Rys. 83 pokazałem zestaw typowych izoklin głównych dla równań (123) i (124) wyznaczony dla dwóch grubości nernstowskiej warstwy dyfuzyjnej  $\delta$  (określonej przez szybkość wirowania elektrody dyskowej) i zewnętrznego napięcia  $U$ . Ponieważ zewnętrzne napięcie występuje tylko w równaniu (123), a grubość warstwy dyfuzyjnej tylko w równaniu (124), przebieg każdej z izoklin na wykresie  $E$  od  $C$  zależy wyłącznie od  $U$  lub odpowiednio  $\delta$ .



Rys. 83 Przykładowe izokliny główne dla układu opisanego równaniami (123) i (124), dla dwóch różnych wartości szybkości wirowania elektrody i dwóch wartości zewnętrznego napięcia  $U$ . Kierunki strzałek wskazują znak odpowiednich pochodnych  $dE/dt$  i  $dC/dt$ , informując zarazem o kierunku, w którym podąża układ poza izokliną [IV]

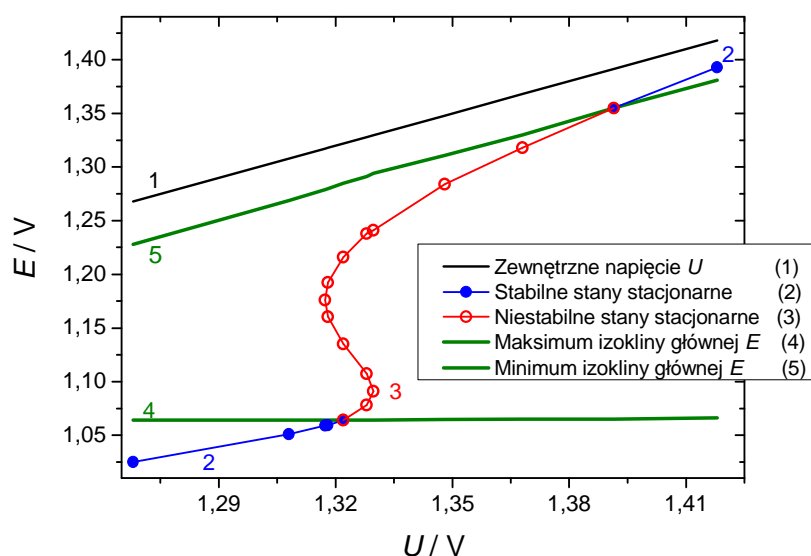
Z kolei Rys. 84 pokazuje przykładową parę izoklin głównych z nałożoną na nie trajektorią fazową o charakterze stabilnego cyklu granicznego. Przebieg tej trajektorii potwierdza, że potencjał elektrody  $E$  jest szybką zmienną w porównaniu ze stężeniem powierzchniowym, co uzasadnia relaksacyjny charakter oscylacji. Te cechy są charakterystyczne dla typowych układów elektrochemicznych z oporem różniczkowym typu N-NDR [61]. Dla relaksacyjnych oscylacji, trajektoria fazowa składa się z praktycznie poziomych odcinków, oznaczających niemal natychmiastowe osiągnięcie przez stan układu izokliny zerowej  $E$ , po czym następuje powolna podróż wzdłuż tej izokliny. Układ podróżuje w ten sposób aż do maksimum (lub minimum) izokliny zerowej  $E$ , gdzie następuje gwałtowny przeskok potencjału do innej gałęzi izokliny głównej  $E$ .



Rys. 84 Przykładowa para (1, 2) izoklin głównych  $C$  i  $E$  (dla  $U=1,368$  V, szybkość wirowania = 500 rpm) i odpowiadająca tym warunkom trajektoria fazowa (3) dla układu przejawiającego oscylacje relaksacyjne. Układ szybko dopasowuje swój stan do izokliny głównej  $E$  i podróżuje wzdłuż niej w stronę izokliny głównej  $C$ . Pomiędzy lokalnym maksimum (A) i lokalnym minimum (C) gałąź izokliny głównej  $E$  jest niestabilna i układ przeskakuje na odpowiednią, przyciągającą gałąź. Punkt (B) odpowiada najniższemu, a punkt (D) najwyższemu natężeniu płynącego w trakcie oscylacji prądu [IV]

Analogicznie, stabilność stanu stacjonarnego (ss) może zostać łatwo określona: stany stacjonarne są stabilne dla wartości  $E_{ss}$  niższych niż dla lokalnego maksimum bądź wyższych niż dla lokalnego minimum. Jeżeli stan stacjonarny występuje dla  $E_{ss}$  znajdującego się pomiędzy lokalnym maksimum i lokalnym minimum, jest on niestabilny.

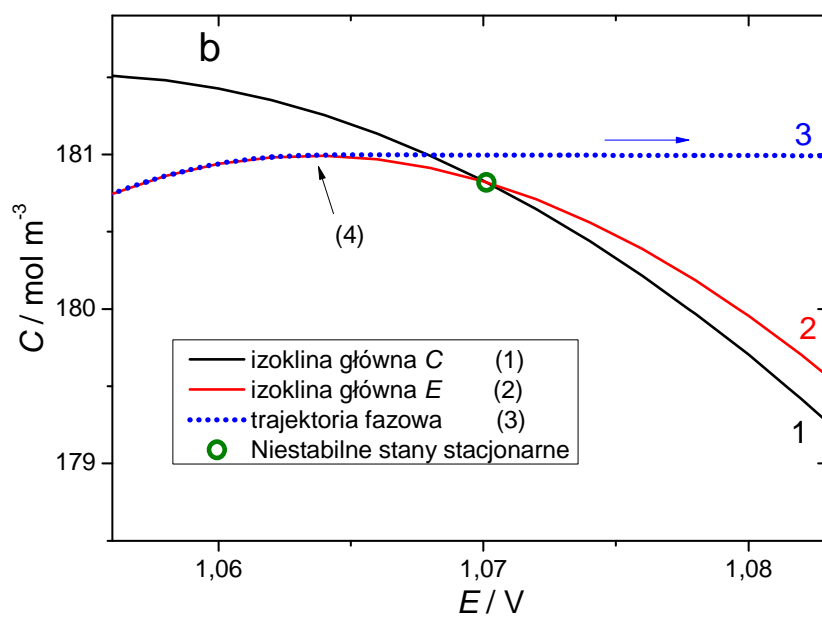
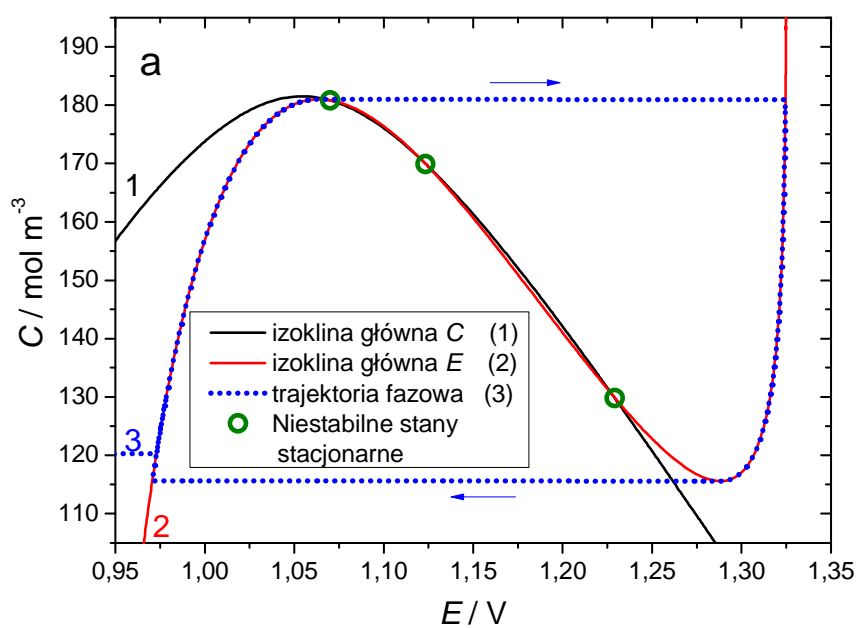
Na Rys. 85 skonstruowałem, oparty na takim porównaniu, diagram stabilności, ukazujący zakres napięcia  $U$  i potencjału  $E$ , dla których występują stabilne i niestabilne stany stacjonarne oraz oscylacje natężenia prądu dla stałej i umiarkowanej (500 rpm) wartości szybkości wirowania.

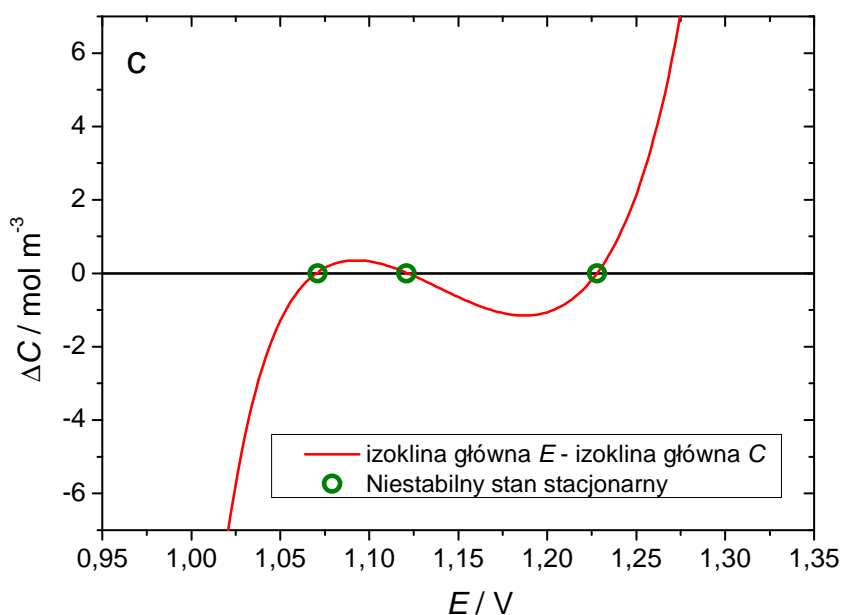


Rys. 85 Teoretyczny diagram stabilności z napięciem  $U$  jako parametrem bifurkacji dla szybkości wirowania 500 rpm, skonstruowany na podstawie przebiegu izoklin głównych. Przyłożone zewnętrzne napięcie  $U$  zaznaczone jest linią (1). Stany stacjonarne (2) są stabilne, podczas gdy stany stacjonarne (3), leżące pomiędzy maksimum (4) i minimum (5) izokliny głównej  $E$ , są niestabilne. Oscylacje, o amplitudzie zależnej od odległości między liniami (4) i (5), występują wtedy, gdy dla danej wartości zewnętrznego napięcia  $U$  nie występuje żaden stabilny stan stacjonarny [IV]

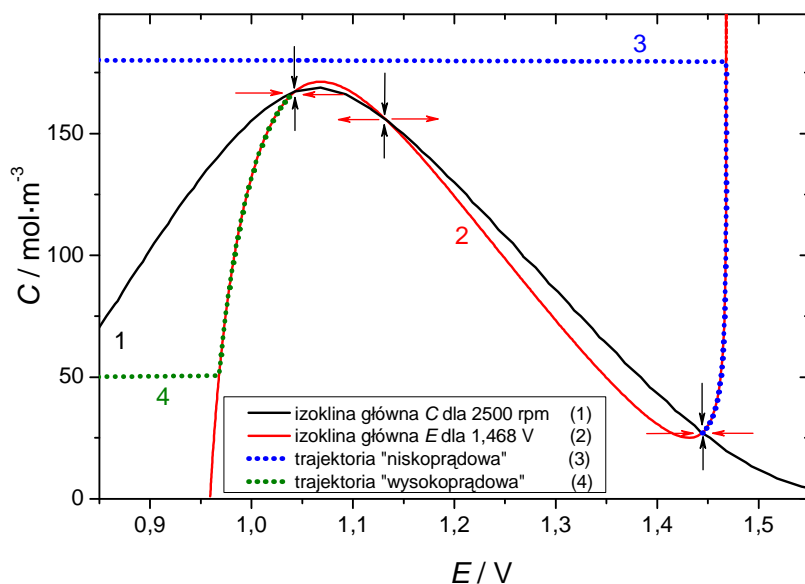
Dla względnie małych wartości  $U$  układ jest monostabilny. W miarę zwiększania  $U$  stabilny stan stacjonarny traci stabilność dla wartości  $U$  bliskiej 1,32 V i wtedy pojawiają się oscylacje, których amplituda pokrywa zakres  $E$  nieznacznie większy (odległość między punktami B i D na Rys. 84) od odległości między minimum i maksimum izokliny zerowej  $E$ . Z diagramu wynika także, że w obszarze oscylacyjnym może współistnieć od jednego do trzech stanów stacjonarnych. Dla  $U$  bliskiego 1,39 V oscylacje zanikają, kiedy jeden ze stanów stacjonarnych zyskuje stabilność i układ staje się z powrotem monostabilny. Na Rys. 86 pokazałem, jak można wykryć 3 niestabilne stany stacjonarne poprzez analizę przebiegu izoklin zerowych, które w wyniku odmiennego kształtu (między maksimum i minimum izokliny głównej  $E$ , izoklina główna  $E$  posiada punkt przegięcia) przecinają się trzykrotnie. Wraz ze zmianą wartości  $U$ , izoklina zerowa  $E$  zmienia swoje położenie bez znaczącej zmiany kształtu, co zmienia ilość jej przecięć z izokliną zerową  $C$ .







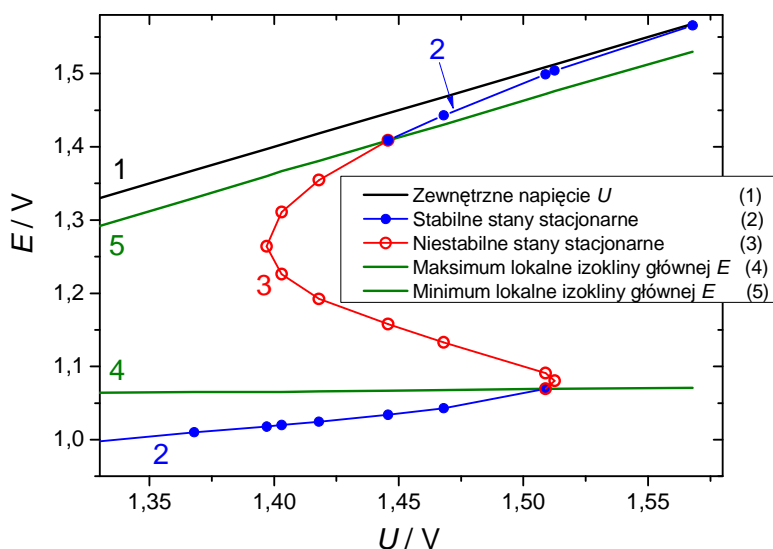
Rys. 86 (a) Przebieg izoklin głównych trajektorii fazowej w przypadku, w którym występują 3 niestabilne stany stacjonarne (szybkość wirowania 500 rpm,  $U=1,325$  V) (b) powiększony fragment (a) ukazujący miejsce, w którym trajektoria fazowa opuszcza izoklinę główną E w punkcie (4) i omija niestabilny stan stacjonarny (c) różnica pomiędzy izoklinami głównymi [IV]



Rys. 87 Izokliny główne i trajektorie fazowe dla układu wykazującego bistabilność ( $U = 1,468$  V, szybkość wirowania = 2500 rpm). Określenie „niskoprądowa” i „wysokoprądowa” określa trajektorie zmierzające do stabilnego stanu stacjonarnego, charakteryzującego się niższym bądź wyższym płynącym prądem w obszarze bistabilnym [IV]

Rys. 87 ukazuje zachowanie bistabilne dla wyższej prędkości wirowania (2500 rpm), dla której nie występują oscylacje. Izokliny główne przecinają się przed lokalnym maksimum i za lokalnym minimum. Układ podróżujący wzdłuż izokliny zerowej  $E$  w stronę izokliny zerowej  $C$  osiąga punkt przecięcia izoklin głównych i pozostaje w stanie stacjonarnym. Pomiędzy dwoma możliwymi stabilnymi stanami stacjonarnymi istnieje niestabilny punkt siodłowy.

Rys. 88 pokazuje diagram bifurkacji ilustrujący zmiany w zachowaniu układu wraz ze zmianą napięcia  $U$  dla ustalonych pozostałych parametrów. „Dolna” gałąź stabilnych stanów stacjonarnych występuje poniżej lokalnego maksimum izokliny głównej  $E$  aż do napięcia 1,51 V, gdzie przekracza wartość, dla której występuje lokalne maksimum izokliny głównej  $E$  i stan stacjonarny traci stabilność. „Górna” gałąź znajduje się powyżej lokalnego minimum izokliny głównej  $E$  dla napięcia  $U$  powyżej 1,44 V. Dla wartości  $U$  pomiędzy 1,44 V i 1,51 V stabilne stany stacjonarne współistnieją, co oznacza do występowanie bistabilności. Obie stabilne gałęzie stanów stacjonarnych połączone są fałdą niestabilnych stanów stacjonarnych.



Rys. 88 Teoretyczny diagram bifurkacji z napięciem  $U$  jako parametrem bifurkacji dla szybkości wirowania 2500 rpm, skonstruowany na podstawie przebiegu izoklin głównych. Przyłożone zewnętrzne napięcie  $U$  zaznaczone jest linią (1). Stany stacjonarne (2) są stabilne, podczas gdy stany stacjonarne (3), leżące pomiędzy maksimum (4) i minimum (5) izokliny głównej  $E$ , są niestabilne. W obszarze, w którym współistnieją górna i dolna gałąź stabilnych stanów stacjonarnych, układ przejawia bistabilność[IV]

### 8.8. Podsumowanie badań nad anodowym roztwarzaniem elektrody wanadowej.

W drugiej części eksperymentalnej mojej pracy doktorskiej zbadałem i opisałem kilka układów dynamicznych, dla których wspólnym procesem elektrodowym jest elektroroztwarzanie wanadu w środowiskach różnych kwasów. Te mało poznane wcześniej układy dynamiczne ujawniły wiele interesujących zachowań dynamicznych, których kluczowe elementy udało się zarejestrować i opisać, także teoretycznie. Nieunikniony z powodu elektrochemicznych własności wanadu dryf stanu układu znacząco utrudnia dokładny opis i diagnozę wszystkich dynamicznych niestabilności.

Z powodu trudności w badaniach eksperymentalnych, a także dlatego, iż jest to procedura właściwa do analizy układów dynamicznych, uzupełniłem je o teoretyczny model układu  $V/H_3PO_4$ , w którym zachodzi tworzenie i rozpuszczanie warstwy pasywnej w trakcie elektroutleniania. Model ten pozwolił na wykonanie numerycznych obliczeń prowadzących do odtworzenia podstawowych dynamicznych niestabilności zaobserwowanych w badaniach eksperymentalnych. W moim modelu powstanie obszaru ujemnego oporu różniczkowego (N-NDR), kluczowego dla wywołania obserwowanych niestabilności, przypisałem zależnemu od potencjału procesowi tworzenia/niszczenia pasywnej warstwy  $V_2O_5$  na powierzchni elektrody. Elektroda ta w miejscach wolnych od warstwy tlenkowej jest anodowo roztwarzana z wytworzeniem jonów  $VO_2^+$ , które w kontakcie z jonami  $H_2PO_4^-$  tworzą porowatą warstwę osadu, kiedy jego iloczyn rozpuszczalności zostaje przekroczony. Ten elektrochemiczny układ dynamiczny opisałem za pomocą 2 zmiennych: potencjału elektrody i powierzchniowego stężenia jonów  $VO_2^+$ . Pomimo pewnych uproszczeń, teoretyczny diagram bifurkacji wykazywał rozsądną zgodność z diagramem otrzymanym eksperymentalnie. Dodatkowo opisałem dynamikę układu za pomocą izoklin głównych, która to metoda pozwala na bezpośrednie wykrycie niestabilnych stanów stacjonarnych, związanych zarówno z zachowaniem oscylacyjnym, jak i bistabilnym. Modelowanie numeryczne jest jedynym sposobem ich wykrycia, ponieważ niestabilne stany stacjonarne nie są bezpośrednio osiągalne eksperymentalnie.

## 9. Podsumowanie i wnioski

Treścią mojej rozprawy doktorskiej były badania dynamicznych niestabilności wywoływanych w układach elektrochemicznych przez obecność N-kształtnego ujemnego oporu różniczkowego (N-NDR) w ich prądowo-potencjałowej charakterystyce. Szczegółowe badania obejmowały dwa mało wcześniej zbadane pod tym kątem procesy: (1) elektroredukcję jonów rtęci na ciekłej elektrodzie rtęciowej oraz (2) elektroutlenianie metalicznej elektrody wanadowej w środowisku różnych kwasów, ze szczególnym uwzględnieniem kwasu fosforowego(V). Należy podkreślić, że charakteryzujący obie grupy procesów ujemny opór różniczkowy miał zasadniczo odmienne źródła: zanik konwekcji roztworu lub pasywację powierzchni stałej metalicznej elektrody, postępujące wraz ze zmianą potencjału odpowiedniej elektrody. Na podstawie zaobserwowanych przeze mnie zachowań obu układów można wysnuć wniosek, że proces, w którego charakterystyce źródłem NDR jest zależność konwekcji od potencjału w obszarze prądu granicznego ( $\text{Hg}/\text{Hg(II)}$ ), może przejawiać jedynie bistabilność. Obserwacja oscylacji (jedynie w warunkach galwanostatycznych) jest możliwa dopiero pod warunkiem odpowiedniego skomplikowania układu przez wprowadzenie warstwy kalomelu, kontaktującej się z powierzchnią elektrody rtęciowej i okresowo pobudzanej do rozpraszania w roztworze elektrolizowanym pod wpływem wzbudzającej się konwekcji. Dla porównania, układ  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$  charakteryzujący się obszarem NDR o typowym mechanizmie powstawania (postępująca z dodatnim potencjałem pasywacja anodowo utlenianej powierzchni elektrody) może być źródłem zarówno bistabilności, jak i oscylacji prądowych, w warunkach kontrolowanego zewnętrznego napięcia  $U$ . Oscylacji galwanostatycznych w procesie elektroutleniania wanadu nie stwierdziłem. Eksperymentalne badania obu procesów uzupełniłem odpowiednimi modelami teoretycznymi, które w obu przypadkach uzasadniły źródła powstawania niestabilności oraz pozwoliły na przeprowadzenie analizy stabilności, ujawniającej także eksperymentalnie niedostępne stany niestabilne.

Podsumowując, nowościami naukowymi opisanymi w mojej rozprawie doktorskiej są: (1) wykazanie, że samorzutnie powstająca konwekcja granicy faz rtęć/roztwór elektrolitu, o szybkości zależnej od potencjału elektrody, może służyć jako podstawa konstrukcji

prądowego oscylatora elektrochemicznego, wykazującego pewne podobieństwa do „pulsującego serca rtęciowego”, (2) wykazanie występowania w tym procesie generowanej przez konwekcję bistabilności, (3) otrzymanie, po wzbogaceniu układu o jony  $\text{Cl}^-$ , oscylacji w warunkach galwanostatycznych, w trakcie których potencjał elektrody przełącza się pomiędzy stanem konwekcyjnym i niekonwekcyjnym (oscylator tego rodzaju nie był do tej pory opisany w literaturze elektrochemicznej, (4) wykazanie istnienia bistabilności w trakcie elektroroztworzenia elektrody wanadowej w środowisku kwasu fosforowego(V) oraz oscylacji i bistabilności podczas elektroroztworzenia elektrody wanadowej w środowisku kwasu siarkowego (VI), azotowego(V), chlorowego(VII) i trifluorooctowego. Badania tego typu procesów będą kontynuowane w celu oceny możliwości uzyskania bardziej złożonych zachowań dynamicznych po wprowadzeniu sprzężeń między układami oscylacyjnymi i/lub bistabilnymi.

- [I] Gorzkowski MT, Jurczakowski R, Orlik M „**Electrochemical oscillations and bistability in the redox processes of mercury ions, coupled with the self-induced convection of Hg surface**” *J Electroanal Chem*, **2008**, 615:135-144
- [II] Gorzkowski MT, Orlik M „**The simple model and linear stability analysis of the electrode process with the NDR region caused by the potential dependent convective transport**” *J Electroanal Chem* **2008**, 617:64-70
- [III] Gorzkowski MT, Wesołowska A, Jurczakowski R, Ślepski P, Darowicki K, Orlik M „**Electrochemical oscillations and bistability during anodic dissolution of vanadium electrode in acidic media – Part I. Experiment**” *J Solid State Electrochem* **2011**, 15:2311-2320
- [IV] Gorzkowski MT, Orlik M „**Electrochemical oscillations and bistability during anodic dissolution of vanadium electrode in acidic media—part II. The model**” *J Solid State Electrochem* **2011**, 15:2321-2330

- 
- [1] Orlik M, „Reakcje oscylacyjne. Porządek i chaos”, WNT, **1996**
- [2] Fechner GT, *Schweigger's J*, **1828** 53:129-151
- [3] Lippmann G, *Ann Phys* **1873** 2S 149:546-561
- [4] Soltzberg LJ, *J Chem Educ*, **1987**, 64:147-152
- [5] Field RJ, *J Chem Educ*, **1989**, 66:195-204
- [6] Scott SK, “Oscillations, Waves and Chaos In Chemical Kinetics”, Oxford University Press, Nowy Jork, **1994**
- [7] Epstein IR, Showalter K, *J Phys Chem*, **1996**, 100:13132–13147
- [8] Jurczakowski R, Orlik M, *J Phys Chem B*, **2002**, 106:7527
- [9] Boissonade J, Kepper PD, *J Phys Chem*, **1980**, 84:501
- [10] Henri Poincaré, “L'Équilibre d'une masse fluide animée d'un mouvement de rotation”, *Acta Mathematica*, **sept 1885** t.7, pp. 259-380,
- [11] Shilnikov LP, Tuarev DV, *Dokl Akad Nauk SSSR*, **1995** 5:596-599; (tłumaczenie angielskie w *Russian Math Dokl*)
- [12] Strogatz SH, “Nonlinear Dynamics and Chaos”, Addison-Wesley, Reading, MA, **1994**
- [13] Drazin PG, Reid WH, “Hydrodynamic Stability”, Cambridge University Press, Cambridge, England, **1981**
- [14] Rinzel JB, Ermentrout B “Analysis of neural excitability and oscillations”, w: Koch C, Segev I, “Methods in Neuronal Modeling; From Synapses to Networks”, MIT Press, Cambridge, MA, **1989**
- [15] Dowell EH, Ilgamowa M, “Studies in Nonlinear Aeroelasticity”, Springer, New York **1988**
- [16] Thompson JMT, Stewart HB, “Nonlinear dynamics and chaos: Geometrical methods for engineers and scientists”, Wiley, **1986**
- [17] <http://techmath.uibk.ac.at/numbau/alex/dynamics/index.html>
- [18] Żakowski W, Leksiński W, „Matematyka”, t. IV, WNT, Warszawa **1995**
- [19] Kawczyński AL „Reakcje chemiczne – od równowagi przez struktury dyssypatywne do chaosu”, WNT, Warszawa, **1990**
- [20] Simonyi E, Kaszás M “Method for the Dynamic Analysis of Nonlinear Systems” Periodica Polytechnica Chemical Engineering – Chemisches Ingenieurwesen, Polytechnical University Budapest, **1969**
- [21] Bénard H, **1900** *Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées* 11:1261-1271 i 1309–1328



- 
- [22] Baranowski B, Kawczyński AL, *Electrochim Acta*, **1972** 17:695
- [23] Avnir D, Kagan M, *Nature*, **1984** 307(23):717
- [24] Avnir D, *J Chem Educ*, **1989** 66:211
- [25] Grahame DC *Chemical Reviews*, **1947** 41:441
- [26] Milner GWC: „Polarografia”, WNT, Warszawa 1962
- [27] Aogaki R, Kitazawa K, Fueki K, Mukaibo T, *Electrochim Acta*, **1978** 23:867-874
- [28] Aogaki R, Kitazawa K, Fueki K, Mukaibo T, *Electrochim Acta*, **1978** 23:875-880
- [29] Makino T, Morioka K i Aogaki R *J Electroanal Chem*, **1985** 190:261-265
- [30] Zaikin AN, Żabotyński AM, *Nature*, **1979**, 225:535
- [31] Tyson J, “Quantitative description of oscillations, bistability and Travelling Waves in the Belousov-Zhabotinsky reaction”, w: Field RJ, Burger M, (red.) “Oscillations and travelling waves in chemical systems”, Wiley-Interscience, New York, **1985** (Mir: Moskwa, **1988**), p. 117
- [32] Field RJ, Burger M, (Eds.) “Oscillations and Travelling Waves in chemical systems” Wiley-Interscience, New York **1985**, wyd. ros.: Mir. Moskwa **1988**
- [33] Beck MT, Nagy IP, *J Phys Chem*, **1989**, 93:7755
- [34] Wilson IR, Harris GH, *J Am Chem Soc.*, **1960**, 82:4515
- [35] Orbán M, *J Am Chem Soc*, **1986**, 108:6893
- [36] Orbán M, Epstein IR *J Am Chem Soc*, **1987**, 109:101
- [37] Rabai G, Epstein IR, *J Am Chem Soc*, **1992**, 114:1529-1530
- [38] Degn H, *J Chem Educ*, **1972**, 49:302
- [39] Orlik M, “Self-Organization in Electrochemical Systems I” Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2012
- [40] Pearlstein AJ, Johnson JA, *J Electrochem Soc*, **1989** 136:1280
- [41] Horányi G, Visy Cs, *J Electroanal Chem*, **1979** 103:353
- [42] Xu Y, Schell M, *J Phys Chem*, **1990** 94:7137
- [43] Tamamushi R, Matsuda K, *J Electroanal Chem*, **1966** 12:436
- [44] Jehring H, Kuerschner U, *J Electroanal Chem*, **1977** 75:799
- [45] Wojtowicz J “Oscillatory behavior in electrochemical systems” w: Bockris JO'M, Conway BE, White RE (red.) “Modern Aspects of Electrochemistry”, vol 8,. Plenum Press, New York, **1973** p. 47-120

- 
- [46] Hudson JL, Bassett MR "Oscillatory electrodisolution of metals" w: Luss D, Amundson NR (red.), "Reviews In Chemical Engineering", London **1991**
- [47] Hudson JL, Tsotsis TT, *Chem Eng Sci* **1994** 49:1493-1572
- [48] Koper MTM, *Electrochim Acta*, **1992** 37:1771
- [49] Koper MTM, Sluyters JH, *J Electroanal Chem*, **1994** 371:149
- [50] Koper MTM "Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems." w: Prigogine I, Rice SA (Ed.) *Adv Chem Phys* XCII:161-298. John Wiley & Sons, Inc., New York **1996**
- [51] Koper MTM, *J Electroanal Chem*, **1996** 409:175
- [52] Strasser P, Eiswirth M, Koper MTM *J Electroanal Chem* **1999** 478:50-66
- [53] Orbán M Epstein IR, *J Am Chem Soc* **1981** 103:3723-3727
- [54] Gabrielli C, Keddam M, Stupinek-Lissac E, Takenouti H, *Electrochim Acta*, **1976** 21:757
- [55] Epelboin I, Gabrielli C, Keddam M, w: Bockris JO'M, Conway BE, Yeager E White RE (red.), "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 4, Plenum Press, New York, **1984** p. 151
- [56] Epelboin I, Ksouri M, Lejay E, Wiart R, *Electrochim Acta*, **1975** 20:603
- [57] Wolf W, Praca doktorska, Freie Universität Berlin, **1994**
- [58] Wolf W, Krischer K, Liibke M, Eiswirth M Ertl G, *J Electroanal Chem*, **1985** 385:85
- [59] Wolf W, Liibke M, Koper MTM, Krischer K, Eiswirth M, Ertl G, *J Electroanal Chem*, **1995** 399:185
- [60] Krischer K, "Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems" w: Conway BE et al (red.) "Modern aspects of electrochemistry" vol. 32 Kluwer, New York **1999**
- [61] Krischer K "Nonlinear dynamics in electrochemical systems" w: Kolb DM, Alkire RC (red.) "Advances in Electrochemical Sciences and Engineering", vol. 8 Wiley-VCH, **2003**
- [62] Koper MTM, Sluyters JH, *J Electroanal Chem*, **1991** 303:73-94
- [63] Brett CMA, Brett AMO "Electrochemistry. Principles, methods and applications." Oxford University Press. Oxford **1993**
- [64] Russell PP, Newman J, *J Electrochem Soc* **1983** 130:547-553
- [65] Landolt D "Corrosion and surface chemistry of metals." EPFL Press, Taylor and Francis. Boca Raton. **2007**
- [66] Keddam M w: Marcus P (Ed.) „Corrosion Mechanisms in Theory and Practice." Marcel Dekker, **2002** p. 97

- 
- [67] Franck UF, FitzHugh R Z *Elektrochem* **1961** 65:156-168
- [68] Wang Y, Hudson JL, Jaeger NI *J Electrochem Soc* **1990** 137:485-488
- [69] Degn H *Trans Faraday Soc* **1968** 545:1348-1358
- [70] Russell P, Newman J, *J Electrochem Soc* **1987** 134:1051-1059
- [71] Koper MTM, Sluyters JH, *J Electroanal Chem* **1993** 347:31-48
- [72] Watters JI, Dunnigan P, *Anal Chim Acta*, **1983** 153:341-345
- [73] Greenwood NN, Earnshaw N, "Chemistry of the elements", Butterworth-Heinemann, Oxford 1997
- [74] Salvesen B, Bjerrum J, *Acta Chem Scand*, **1962** 16:735
- [75] <http://www.math.pitt.edu/~bard/xpp/xpp.html>
- [76] Galus Z "Fundamentals of Electrochemical Analysis", PWN-Ellis Horwood, Warsaw-Chichester, **1976**
- [77] Kotrlý S, Šůcha L, "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", Ellis Horwood Ltd./Wiley, New York **1985**
- [78] Lin Sh-W, Keizer J, Rock PA, Stenschke H, *Proc Nat Acad Sci USA*, **1974**, 71:4477
- [79] Wrona PK, Galus Z, w: "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", (red. Bard AJ), vol. IX, Part A, Marcel Dekker, New York – Basel, **1982**
- [80] Albahadily FN, Schell M, *J Chem Phys* **1988** 88:4312-4319
- [81] Alonzo V, Darchen A, Le Fur E, Pivan JY *Electrochim Acta* **2006** 51:1990–1995
- [82] Albahadily FN, Ringland J, Schell M, *J Chem Phys* **1989** 90:813-821
- [83] Schell M, Albahadily FN, *J Chem Phys* **1989** 90:822-828
- [84] Strogatz SH "Nonlinear Dynamics and Chaos", Perseus Books Publ , Reading **1998**
- [85] Darowicki K *J Electroanal Chem* **2000** 486:101-105
- [86] Darowicki K, Orlikowski J, Lentka G, *J Electroanal Chem* **2000** 486:106-110
- [87] Darowicki K, Slepiski P *Electrochim Acta* **2004** 49:763-772
- [88] Darowicki K, Orlikowski J, Arutunow A, *Electrochim Acta* **2004** 49:5069
- [89] Koper MTM "Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems" w: Prigogine I, Rice SA (red.) *Adv Chem Phys*, vol. XCII, Wiley, New York, **1996** p. 167
- [90] Jurczakowski R, Orlik M, *J Phys Chem B*, **2003** 107:10148
- [91] Orlik M, Jurczakowski R, *J Electroanal Chem*, **2008** 614:139-148

- 
- [92] Potkonjak NI, Potkonjak TN, Blagojević SN, Dudić B, Randjelović DV *Corr Sci* **2010** 52: Issue 5 1618-1624
- [93] Bard AJ, Parsons R, Jordan J, "Standard Potentials in Aqueous Solutions", International Union of Pure and Applied Chemistry, New York **1985**
- [94] Bard AJ, Faulkner LR, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications." 2nd Ed. Wiley, New York **2001**
- [95] Galus Z "Fundamentals of Electrochemical Analysis". 2nd Ed, Ellis Horwood, New York **1994**
- [96] Bard AJ "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements" Volume VII, Marcel Dekker, INC. New York **1976**
- [97] Bard AJ, Faulkner LR "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications". 2nd Ed. Wiley, New York **2001** pp 107-115
- [98] Lide DR, Frederikse HPR (Ed.) "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76<sup>th</sup> Edition" CRC Press, Inc. Boca Raton **1995**
- [99] Kaplan D, Glass L "Understanding nonlinear dynamics." Springer, New York **1995**

# Electrochemical oscillations and bistability in the redox processes of mercury ions, coupled with the self-induced convection of Hg surface

Maciej T. Gorzkowski, Rafał Jurczakowski, Marek Orlik \*

*Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Department of Chemistry, University of Warsaw, Ul. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland*

Received 12 September 2007; received in revised form 16 November 2007; accepted 4 December 2007

Available online 8 December 2007

## Abstract

The negative differential resistance (NDR), a typical source of electrochemical instabilities, is usually caused by increasing adsorption of an inhibitor or desorption of the catalyst from the electrode surface. In this paper we describe, for the first time, oscillations and bistability which are associated with the NDR region caused by completely different mechanism – the potential-dependent onset and decay of convection associated with the electroreduction of Hg(II) and Hg(I) ions at the mercury electrodes of various geometries. Under potentiostatic conditions the current oscillations were observed in the presence of ohmic drops, while under galvanostatic conditions the large-amplitude oscillations of the electrode potential were observed only in the presence of excess of chlorides, producing a permanently existing layer of calomel in contact with the mercury surface. Oscillations were observed in various electrochemical reactors including the system resembling the “beating mercury heart” but operating on different basis. The outline mechanism of those oscillations was suggested. Additionally it was found that  $\text{Hg}^{2+}$  ions, undergoing fast surface synproportionation with Hg as the electrode material, are more efficient species than  $\text{Hg}_2^{2+}$  for the onset of convection and thus oscillations. These results enrich the set of electrochemical/oscillatory systems for the ones based on the alternate onset and decay of convection.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Self-organized convection; Electrochemical oscillations; Bistability; Mercury electrode; Beating mercury heart

## 1. Introduction

Electrochemical dynamic instabilities remain the subject of intensive studies oriented on the oscillations of the current flowing through the circuit, the oscillatory changes of the working electrode potential and also on the (recently quite intensively explored) pattern formation on the electrodes [1,2]. One of the typical sources of instabilities in electrochemical diffusion-migration systems is the existence of the negative differential resistance (NDR) in the current–potential characteristics of the given electrode process. In the systems studied so far such NDR regions were caused either by electrostatic repulsion of ions from reaction site in the double layer, the potential-dependent desorption of

the catalyst, or adsorption of an inhibitor on the electrode surface, including even its partial blocking by the particularly compact adsorbate layer [3]. Under controlled external voltage, the coupling of such characteristics with the ohmic potential drops leads to bistable (multistable) behavior, through the so-called saddle-node bifurcation. An additional coupling with the transport of the reactant from the bulk towards the electrode surface may lead to spontaneous current oscillations (through, e.g. the Hopf bifurcation) under controlled external voltage, with ohmic drops present. The existence of galvanostatic oscillations is usually interpreted in terms of the hidden negative resistance [4] which, in the case of the N-shaped NDR, can be abbreviated as HN-NDR.

In this paper we show, to our best knowledge for the first time, that electrochemical oscillations and bistability can be associated with the NDR region of completely different origin than considered so far, namely caused by

\* Corresponding author. Tel.: +48 22 8220211x245; fax: +48 22 8225996.

E-mail address: [morlik@chem.uw.edu.pl](mailto:morlik@chem.uw.edu.pl) (M. Orlik).

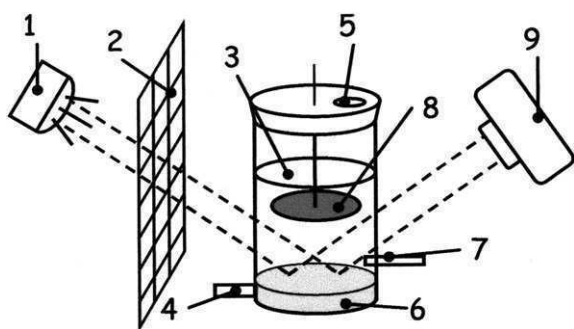


Fig. 1. Scheme of the optical system for detection of the convective motion of the mercury surface under electrolytic conditions: (1) source of light, (2) mat thin paper sheet with the overprinted grid, (3) studied solution, (4) inlet of argon, (5) outlet of argon, (6) working electrode (mercury pool) of surface area ca 18 cm<sup>2</sup>, reflecting the image of the grid towards the camera lens, (7) reference electrode (SCE), (8) counter electrode (Pt plate), and (9) digital camera.

the potential-dependent onset and decay of convection, associated with the course of the electrode process.

Of course, convection itself is a well-known source of dynamic pattern formation, both in non-electrochemical (Bénard phenomena [5]) and in thin-layer electrochemical systems, due to, e.g. electrochemically generated density gradients [6,7] (associated with damped current oscillations), the electrostatic volume forces developing in a system [8–10], or the surface tension ( $\gamma$ ) gradients appearing at the oxide film/metal electrode boundary [11]. Also, Li et al. described potential [12] and current [13] oscillations, accompanying the electroreduction of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  under conditions of the convective mass transfer, induced by hydrogen evolution reaction. Recently, Islam et al. [14] reported the unidirectional and circular motion of mercury electrode surface, triggered by the electrode processes of 2,1,3-benzothiadiazole (BTD) in DMSO solution; these motions were found to cause the cyclic voltammetric anodic current oscillations (CVACO) in this and also other electrochemical processes [15]. But none of these systems involved the negative differential resistance as the explanation of the observed phenomena.

In the case of our system, exhibiting the explicit NDR region in its current–potential characteristics, we refer mainly to the works by Aogaki et al. [16,17] who showed that the electroreduction of  $\text{Hg}(\text{II})$  ions at the liquid mercury electrode is accompanied with the intensive convection, temporarily self-organized in rather atypical, circular cells [18]. These phenomena are closely related to the well-known “polarographic maxima” [19]. One should emphasize that in spite of long decades of using of various mercury electrodes, the nature of these maxima was never completely satisfactorily explained [20], and even quite recently new ideas on this subject were published (cf., e.g. Refs. [21,22]). Nevertheless, Aogaki et al. [16,17] gave a remarkably new insight into the nature of these phenomena, by applying the linear stability analysis of this convection caused by the gradients of interfacial tension at the

model  $\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$  interface. Since the shape of the  $I$ – $E$  curve [18] suggested the formation of NDR region, we undertook further studies of this process, with the intention to construct the novel oscillatory/bistable electrochemical systems based on the convection-induced NDR region. Additionally, we aimed to deepen the electrochemical characteristics of this process, since in papers [16–18] it was not discussed whether the synproportionation of elemental mercury in contact with aqueous solution of  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (with  $K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] = 1.14 \times 10^{-2}$  (cf. Ref. [23])) plays any role in observed instabilities.

## 2. Reagents and apparatus

All solutions were prepared with triply distilled water, purified in a final step by the Millipore filter. Prior to measurements the sample solutions were deaerated using pure argon (N 5.0, BOC). p.a. Nitric acid (POCH), p.a. KCl (POCH), p.a. mercury (min. 99.5% Hg, POCh) were used without further purification. For the preparation of  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  solutions in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  either commercially available p.a.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$  was used, or the appropriate amount of elemental mercury was dissolved in excess  $\text{HNO}_3$  solution. The concentration of  $\text{Hg}^{2+}$  ions in final solutions was determined by titration with the standard  $\text{NH}_4\text{SCN}$  solution. The  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  solution was prepared by shaking the  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  solution with elemental mercury for 24 h. Due to  $\text{Hg}(\text{II})$  and  $\text{Hg}(0)$  synproportionation, the

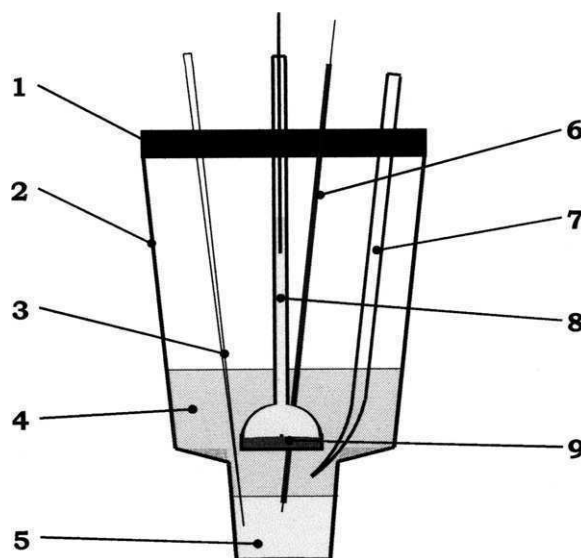


Fig. 2. Scheme of the electrolytic cell (“the electrochemical flow reactor”) designed for recording of bistability and oscillations accompanying the electrode processes of mercury ions at the mercury electrode: (1) Teflon leakproof cover of the cell; (2) electrolytic cell; (3) movable argon inlet, allowing passing of the gas either through the mercury layer (5), or the studied solution (4), or above its surface; (4) studied solution; (5) mercury layer of an upper surface area  $3.30 \pm 0.15 \text{ cm}^2$  (in dependence of the layer thickness); (6) steel contact to Hg (in glass rod); (7) salt-bridge (filled up with 0.1 M  $\text{HNO}_3$ ) connected to the reference electrode, (8) counter electrode composed of mercury layer in the tube, separated from the solution through the sintered glass (Schott funnel).



proportion between the Hg(II) and Hg(I) ions asymptotically reached the value determined by the above-given equilibrium constant  $K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}]$ .

Chronoamperometric and steady-state voltammetric measurements were made with the EG&G/PAR potentiostat, mod. 273. For the dc polarographic and ac (impedance) measurements the Electrochemical Workstation mod. 600B (CH Instruments) was employed. The potential of the working electrodes was controlled with respect to either the saturated (KCl) calomel electrode (SCE) or the Ag|AgCl|0.1 M KCl reference electrode.

The serial ohmic resistance  $R_s$ , which for the studies of bistability was switched between the pool Hg electrode and the slot of the working electrode of the potentiostat, was supported by the decade resistor RU-71 (Urania), with the maximum resolution of 0.1  $\Omega$ . In such a case the total voltage applied between the working and the reference electrodes will be denoted by  $U$ , whereas the interfacial potential drop, smaller than  $U$  for the magnitude of ohmic drops  $IR_s$  will keep its usual symbol  $E$ .

We used different electrochemical cells, in dependence on the goals of the given experiment:

- (i) in the series of experiments oriented on the visualization of the shape of mercury flows, the electrolytic cell, based on electrode arrangement described in [18] was used. The convective motion of mercury was then observed in two ways. The first method, based on [18], suitable for the detection of the morphology of the convective patterns, was based on the visual distribution of the layer of charcoal powder (from the coconut shell), covering the mercury surface. The second method, elaborated by us (see Fig. 1), allowed us to detect *any* (self-organized or not) motion of the surface. It was based on the observation of deformation of the shape of the grid, reflected by the mercury surface (see Fig. 1). For both methods the mercury surface motions were recorded with the digital camera Canon Powershot S50,
- (ii) in the experiments oriented exclusively for the search of bistability and galvanostatic oscillations, in order to discriminate violent, chaotic convection of mercury surface, we used the cell with smaller, compared to Fig. 1, surface area of mercury electrode; the construction details are shown in Fig. 2. In our experiments the cell from Fig. 2 worked in the potentiostatic, three-electrode mode, when a large part of the solution's ohmic resistance was compensated. The construction of this reactor shows that the flow of (usually significant) reduction current of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Hg}_2^{2+}$  ions, occurring at the bottom Hg cathode, is associated with the oxidation of mercury and thus with production of equivalent amount of mercury ions at the counter-electrode. These ions diffuse and migrate through the glass frit and renew the mercury ions reduced at the cathode, so our reactor works as an electrochemical analogue of the flow

reactor for homogeneous systems, as long as mercury is present on both sides of the glass frit boundary. In practice, the quasi steady-state rather than the true steady state can be achieved, since the reactor is not ideally symmetrical along the vertical axis and the solution between the electrodes can also exchange mercury ions with the side regions, to an extent dependent on the position along the vertical axis. Also, the transport of all ions is hindered by the glass frit which introduces certain resistance. Finally, at sufficiently negative potentials not only Hg(II) and Hg(I) ions, but also hydrogen ions undergo electroreduction, and then the anodic production of mercury ions is higher than their cathodic consumption. For all the above reasons the inflow of Hg ions from the anode and the consumption of Hg ions at the cathode may be not exactly balanced in every portion of the interelectrode space,

- (iii) in the experiments oriented for oscillations induced in a manner resembling the principle of the “pulsating mercury heart” we used the setup which is described later (cf. Fig. 7).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Effect of experimental factors on the formation of convective structures

Fig. 3 shows the cellular convective cells observed at the mercury electrode surface in our electrochemical cell, similar to the setup described in Ref. [18]. As in earlier studies [18], these patterns appeared to have only transient nature.

In further studies we analyzed separately the role of the electrode potential (for the  $\text{Hg}_2^{2+}$  electroreduction, in order to avoid  $\text{Hg}(0) + \text{Hg}(\text{II})$  synproportionation reaction) and then the effect of this synproportionation on the onset and intensity of the convective motion.

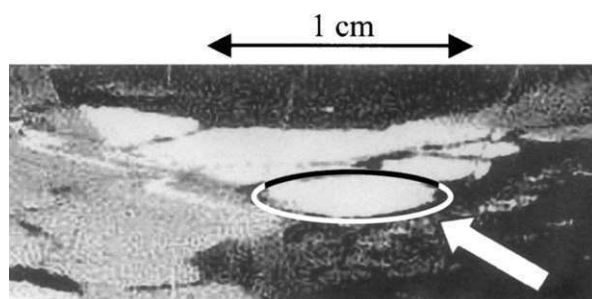


Fig. 3. Exemplary set of temporal cellular convective cells, visualized as bright zones of the flat layer of metallic mercury, the fresh portions of which, flowing upward from the bulk, carry the carbon powder to side areas. A single cell is indicated by the oval shape and the arrow. Solution: 1.9 mM  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  in 0.1 M  $\text{HNO}_3$ . Electrode potential +0.3 V vs. SCE. The picture was recorded ca 0.5 s after application of the potential, in the cell shown in Fig. 1. In other experiments also the populations of either smaller or mixed coexisting small and large convective cells was temporarily observed.

### 3.1.1. Effect of the electrode potential

The linear scan voltammetric peak of Hg(I) electroreduction, shown in Fig. 4, appears to be ca. 13 times higher than the purely diffusion-controlled (calculated from the Randles–Ševčík equation [20]) which fact confirms the existence of convection as the extra transport in the electrolytic system. As a function of the electrode potential the convection intensity passes through the maximum and finally decays, as the significantly decreasing current proves. The solution resistance  $R_s$  was estimated as equal to  $0.6\ \Omega$  which rather low value could be explained by a relatively large surface area of a pool mercury electrode. The approximate correction for the ohmic potential drops, made by the shift, along the potential axis, of the original  $I$ – $E$  dependence for the actual  $IR_s$  values, led to a more reliable  $I$ – $E$  dependence shown also in Fig. 4. Furthermore, with the selected points of the latter plot there are associated the photographic images of the mercury surface, taken in the arrangement from Fig. 1. They prove that under given experimental conditions the high current (particularly at the potentials positive to the peak potential) is associated with the intensive convection, deforming the reflected picture of the projected grid. We further assessed the potential of zero charge (pzc) of the Hg electrode in the given medium as close to  $-0.43\text{ V}$ , using the fact that the polarographic maximum of a second kind forms around this particular potential [20] (see Fig. 5). Comparison of this value with the conditions of convection corresponding to Fig. 3 ( $0.3\text{ V}$ ) and Fig. 4 leads to the following conclusions: (i) the convective motion in the given system can set in on both sides of the pzc and (ii) the formation of spatiotemporal cellular patterns at ca.  $+0.3\text{ V}$  (positive side of pzc) may be understood as a result of a relatively slow convection,

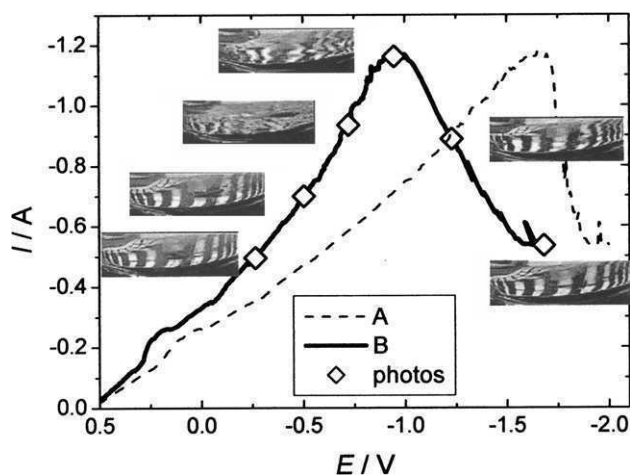


Fig. 4. Correlation of the voltammetric  $I$ – $E$  dependence, before (curve A, ---) and after (curve B, —) correction for ohmic drops, with the convective motion of mercury surface – for the solution containing originally  $12.8\text{ mM Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0.1\text{ M HNO}_3$  in contact with the mercury pool of surface area  $18\text{ cm}^2$  (cf. Fig. 1), polarized with respect to the SCE. The most intensive motion, proved by the strongest deformation of the projected square grid is observed at the upper rising part of the cathodic peak (i.e. within  $-0.75\text{ V}$  to  $-1.0\text{ V}$ ).

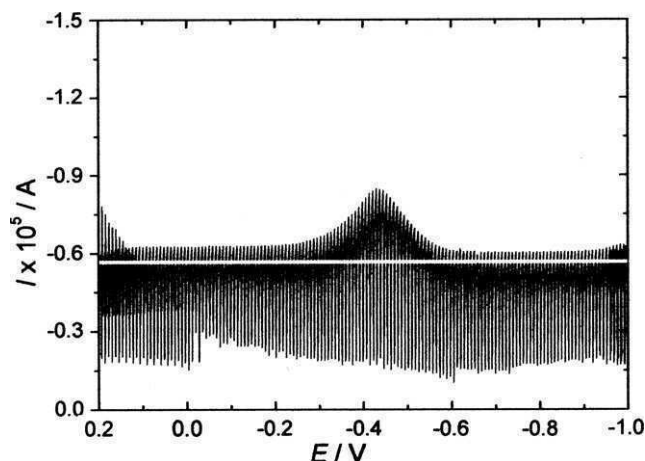


Fig. 5. Determination of the potential of zero charge (pzc) for the  $\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}$  interface. The plateau of the polarographic curve of  $\text{Hg(II)}$  reduction at the dropping mercury electrode, is affected with the maximum of a second kind (within ca.  $-0.30$  to  $-0.55\text{ V}$ ) and a maximum of the first kind, starting to develop at the potentials more positive than  $+0.1\text{ V}$ . The pzc potential, related to the position of the maximum of second kind, was estimated as equal to  $-0.43\text{ V}$  (vs. SCE). Solution:  $1.87\text{ mM Hg}(\text{NO}_3)_2$ , supporting electrolyte  $0.1\text{ M HNO}_3$ ; parameters of the DME:  $t_1 = 4\text{ s}$ , capillary flow  $m = 0.575\text{ mg s}^{-1}$ . The solid, white horizontal line indicates the theoretical diffusion-limited current, calculated from the Ilkovič equation for  $n = 2$  and  $D_{\text{Hg(II)}} = 8.2 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$  (cf. Ref. [22]). Due to prolonged deaeration of the sample with argon, a part of the initial amount of  $\text{Hg(II)}$  ions underwent synproportionation with  $\text{Hg(0)}$  to yield  $\text{Hg(I)}$  species. Oscillations of the current are due to the dropping of the mercury electrode, and not due to the inherent dynamic instability of the system.

while at more negative potentials its more violent, turbulent nature excludes any regular patterns.

### 3.1.2. Effect of the $\text{Hg(0)} + \text{Hg(II)}$ synproportionation reaction

The aim of these studies is to check whether surface tension gradients, associated with the electrode process, can be affected (presumably amplified) by the additional fast synproportionation of  $\text{Hg}^{2+}$  ions from the solution with the Hg electrode surface. The fact that surface chemical reactions can give rise to surface tension gradients and thus induce Bénard–Marangoni instabilities, is a well-known phenomenon (cf., e.g. [24,25]). On the other hand, in classical electrochemistry it has been known long ago that if polarographic maxima are suppressed by addition of surface active agents, then the  $I$ – $E$  dependences for the electroreduction of  $\text{Hg}_2^{2+}$  ions and  $\text{Hg}^{2+}$  (as nitrates) are practically identical [19], just due to the fast surface synproportionation of  $\text{Hg}^{2+}$  and Hg, occurring prior to the electron transfer. Our polarographic experiments (of course in the absence of any foreign surface active agents) proved (cf. Fig. 6) that, compared to  $\text{Hg}_2^{2+}$  ions, for the reduction of (initially present)  $\text{Hg}^{2+}$  ions the convection sets in at the potentials more positive for ca.  $100\text{ mV}$ , i.e. for the significantly smaller electrochemical driving force. This clearly shows that the  $\text{Hg(0)}$  and  $\text{Hg(II)}$  synproportionation facilitates the onset of convection, presumably through creation



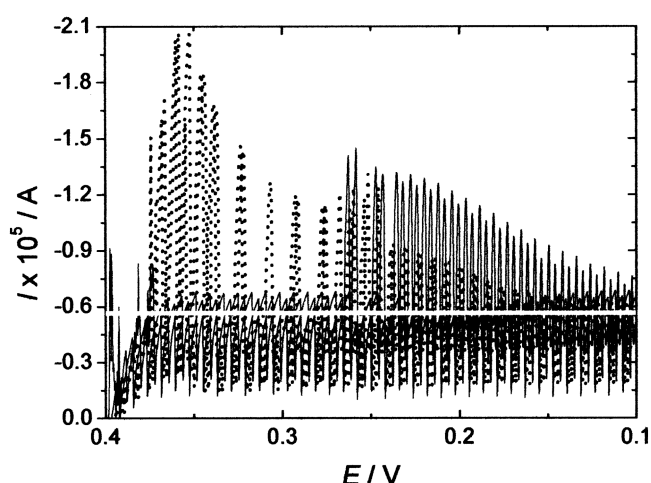


Fig. 6. Polarographic curves of reduction of Hg(I) (—) and Hg(II) (---) at the dropping mercury electrode, affected by the convective motion, compared with the theoretical purely diffusion-controlled limiting current (white horizontal line). The convective motion of mercury surface enhances the current over the diffusion-controlled limit in the potential region, dependent on the oxidation state of mercury ions. In both cases the bulk (initial) concentration of  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  or  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , respectively, was equal to 1.87 mM. Supporting electrolyte: 0.1 M  $\text{HNO}_3$ . Oscillations of the current are due to the dropping of the mercury electrode, and not due to the inherent dynamic instability of the system.

of additional gradients of surface tension at the mercury/solution interface.

### 3.2. Potentiostatic oscillations of the Hg(II) reduction current driven by convection

Following the search for optimum conditions of convection we now describe our novel studies of the average changes of the system's state, measured as the oscillations of the total current as a function of time. Preliminary potentiostatic experiments with the Hg(II) and Hg(I) reduction, performed in the arrangement from Fig. 1 showed only uninteresting, irregular and irreproducible oscillations, assisted by stochastic, turbulent convective motion.

In order to create conditions for a more ordered dynamic behavior of the  $\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}$  electrochemical system, an appropriately sophisticated experimental setup was assembled. In order to diminish the turbulent nature of convection a much smaller (surface area ca.  $24 \text{ mm}^2$ ), quasi-hemispherical mercury drop electrode (see Fig. 7) was used, which touches the steel or tungsten sharp tip connected to the voltage source. One can consider the construction shown in Fig. 7 as one more version of the famous “pulsating mercury heart”, but this time based on different basis. In fact, contrary to the classical concept (see, e.g. Ref. [26]), our system involves periodical changing (deformation) of the Hg drop shape due mainly to convection, caused by local gradients of surface tension associated with the faradaic process. Also, in the classical case mercury remains in contact with the oxidizing solution, initially

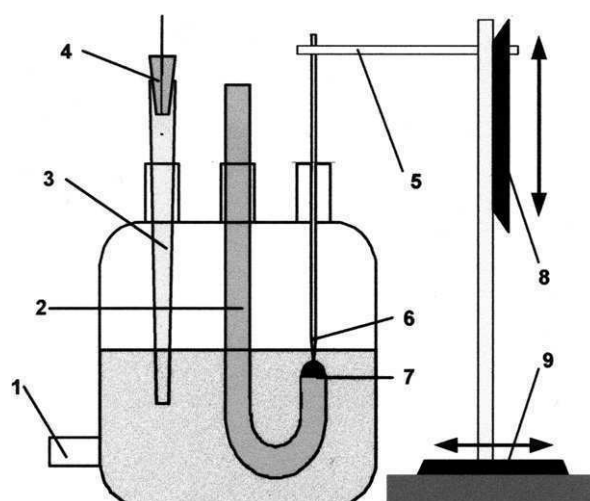


Fig. 7. Construction of the convective “pulsating mercury heart” based on the electroreduction of  $\text{Hg}^{2+}$  on mercury hemisphere. (1) Argon inlet (outlet not visualized), (2) the glass base for the mercury drop ( $\varphi = 3.9 \text{ mm}$ ), (3) salt bridge filled up with 0.1 M  $\text{HNO}_3$ , (4)  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  reference electrode, (5) connector between the sharp-tip steel or tungsten rod (6) and the system of the stepping motors; (7) mercury drop; (8, 9) movable elements driven by the stepping motors (not shown) in vertical (8) and horizontal (9) directions, with the resolution of  $\pm 1 \mu\text{m}$ , being a computer-controlled mechanical module of the SECM equipment (manufactured by Sensolytics, Germany). For simplification neither the counter Pt electrode, fixed close to mercury drop, nor the stepping motor, moving the rod in horizontal direction, perpendicular to the plane of the page, are visualized.

free of mercury ions (e.g.  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) and the formation of  $\text{Hg}_2^{2+}$  ( $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) occurs only on the mercury surface. In our case the solution is not oxidizing, it contains initially only (slightly acidified)  $\text{Hg}^{2+}$  salt and the redox processes at the  $\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}$  interface, besides the synproportionation, are driven by the externally applied electrode potential.

One should note that comparative experiments with a pure supporting electrolyte (0.1 M  $\text{HNO}_3$ ) showed only a relatively small (max  $40 \mu\text{A}$  at the peak), monotonically changing, double layer charging current, flowing only when the Hg drop acquires initially the contact with the metal tip. Charging of the Hg surface and associated changes to the surface tension at the  $\text{Hg}|\text{H}_2\text{O}$  interface are thus insufficient for the onset of oscillations. Of course, in the presence of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Hg}_2^{2+}$  ions the surface tension may change, but, as we show below, this factor is also not decisive for the oscillations.

The sustained oscillations appeared to be strictly related to the flow of the faradaic current of Hg ions reduction. Also, the crucial role in the onset of oscillations was played by the distance  $d$  between the metal tip (6) and the hemispherical Hg electrode (7). Positive distance  $d > 0$  means that there is no direct contact between the tip and the Hg hemisphere, while negative distance  $d < 0$  means that the tip is immersed deeply into the drop. For both these cases sustained current oscillations are not observed (cf. curves 1 and 2 in Fig. 8). Obviously, if  $d > 0$ , Hg drop does not work

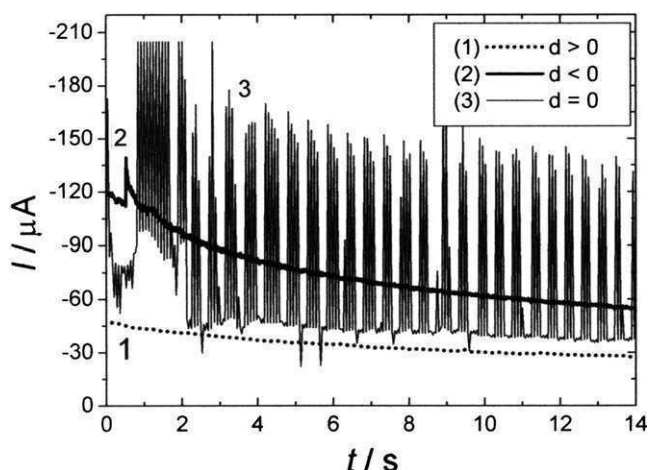


Fig. 8. Current–time dependences, observed in the cell from Fig. 7, filled up with 0.001 M  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 0.1 \text{ M HNO}_3$ , for different distances  $d$  between the steel rod and a mercury drop (curve 1:  $d > 0$ , rod without contact with Hg drop; curve 2:  $d < 0$ , rod immersed in Hg drop, curve 3:  $d = 0$ , rod in contact with the mercury surface). Applied potential =  $-0.40 \text{ V vs. Ag|AgCl}$ . Only for  $d = 0$  the oscillations are observed and high values of the current suggest the contribution of convective motion to the transport; for  $d > 0$  the diffusion-controlled current flowing at the steel rod surface is observed, for  $d < 0$  the non-oscillatory current flows through the surface of both steel rod and Hg hemisphere.

as an electrode, and therefore also no convection occurs on its surface; only relatively small, diffusion controlled current, originating from  $\text{Hg}^{2+}$  reduction at the (relatively small) area of the steel electrode is then observed (curve 1 in Fig. 8). If  $d < 0$ , the reduction of  $\text{Hg}^{2+}$  at the Hg surface occurs, but the intensive convection sets in only close to the beginning of the experiment (cf. small peak in curve 2) and then the current decays monotonically as a function of time. This current can be considered as largely diffusion-controlled, with only modest (if any) contribution from relatively slow convection. The case “ $d = 0$ ” means that the metal tip is just in contact with the mercury hemisphere surface, varying within ca.  $\pm 20\text{--}40 \mu\text{m}$  with respect to it. In this case intensive current oscillations were observed (curve 3). Simultaneously the optical microscopic observation (with 32 times magnification) revealed very intensive vibrations of mercury drop, making its contour even blurred.

We suggest the following mechanism of these phenomena. For  $d < 0$ , i.e. when the iron rod is deeply immersed in the Hg drop, the transient convection visualized by the single peak of the faradaic current may be explained by invoking the mechanism of polarographic maxima of the first kind. At the applied potential ( $-0.4 \text{ V vs. Ag|AgCl}$  ref. electrode) the concentration of Hg ions at the mercury electrode drops quickly almost to zero (conditions for the transport-controlled current). Then the initial inhomogeneities of the current density, associated electric potential and surface tension distributions decay and therefore the convection slows down. Because the iron tip is deeply

immersed into the Hg drop, the electric contact between them is permanently kept.

However, when “ $d = 0$ ”, the onset of convective motion deforming the shape of Hg drop quickly causes the break of its contact with the metal rod. The faradaic current stops to flow at Hg surface which thus becomes again quiescent. The time necessary for the Hg drop to relax to the initial shape and recovery of the contact with the metal tip, until convection sets in again, determines the period of oscillations. Repetitive experiments proved also that oscillations set in particularly easily if the tip touched the hemisphere not exactly at its top (as a schematic Fig. 7 could suggest), but in its close neighborhood. Of significant importance are the results of additional experiments which proved that the oscillations persisted if the vertically positioned tungsten rod touches either the top or the side surface of Hg drop. If the variations of the surface tension caused only the switching of the entire drop between the two static (rounded/flattened) shapes, as in earlier versions of “mercury heart”, only one of the positions of the rod: touching either the side area [26] or the very top of Hg drop [27] would induce oscillations. Since it is not the case, we think that the *continuous* deformation of the drop, caused by convection driven by surface tension gradients, associated with the faradaic process, is a source of reported oscillations. This means a significant difference of the present setup from earlier versions of the beating mercury heart.

Of course, oscillations shown in Fig. 8 involve also certain capacitive contribution, since the externally polarized Hg drop is periodically charged/discharged, but the magnitude of this capacitive current is so low that the amplitude of oscillations is largely determined by the contribution from the faradaic current.

### 3.3. Bistability and galvanostatic oscillations in the reduction of mercury ions coupled with convection

Before the description of the relevant experiments one should emphasize the well established literature conclusion. The linear stability analysis proves that the electrode process characterized with an explicit NDR region may exhibit oscillations and bistability under potentiostatic conditions, with ohmic potential drops present in the circuit, but the same process, under galvanostatic conditions, may exhibit only bistability [4]. If galvanostatic oscillations of the electrode potential are observed, a more complicated electrode mechanism has to be assumed, which usually invokes an interplay of the relatively fast electrode process exhibiting the NDR region, with another, potential dependent, relatively slow process (like adsorption/desorption of the inhibitor or the catalyst, respectively). This interplay should cause the net acceleration of the electrode process within its original NDR region. In consequence the NDR region remains hidden, but it should be possible to detect it with the impedance method, for non-zero ac frequency. Based on these conclusions, one can expect that the convection-assisted electroreduction of  $\text{Hg}(\text{II})$  ions under constant

external voltage will produce bistability, but should not be a source of oscillations under galvanostatic conditions. The observation of the latter ones require thus an appropriate complication of the system.

### 3.3.1. Bistability in the $\text{Hg(II)} + \text{Hg(I)}/\text{Hg}$ system

Since in the studies of this phenomenon the circuit resistance is an important bifurcation parameter, measurements involving reactor from Fig. 2 were performed for the three-electrode arrangement. Most of the solution resistance was then compensated. The remaining uncompensated resistance  $R_u = 10 \Omega$  was then determined, using measurements of the electrochemical impedance, as the asymptotic resistance, observed at the highest applied ac frequency of 100 kHz. Then, using the external decade resistor, inserted in series between the lower mercury layer contact and the slot of the working electrode of the potentiostat, we were increasing the total system's resistance for the resistances  $R_s$ , until the multiplication of the steady-state (saddle-node bifurcation) manifested itself. Fig. 9 shows the role of the serial resistance in the generation of bistability in the electroreduction of the mixture of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Hg}_2^{2+}$  ions at the Hg cathode. Although these curves may formally look similar to the complex voltammetric responses observed in other electrochemical systems, as, e.g. for the hydrogen [28] or alcohols [29] oxidation on Pt, the mechanisms underlying their formation were different from our case, since there was no convection reported in those previous studies.

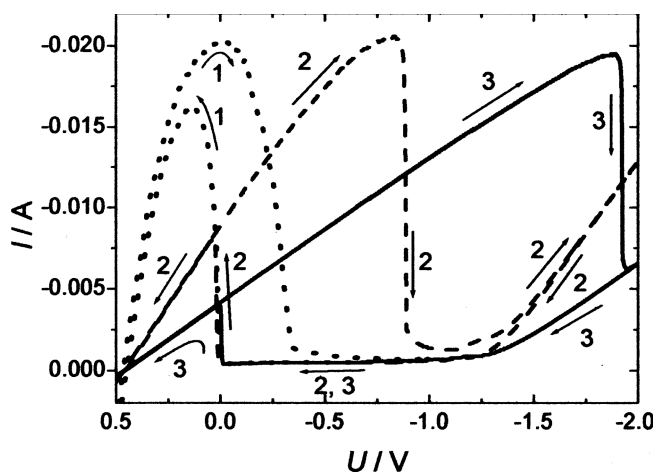


Fig. 9.  $I$ – $U$  characteristics upon the cyclic changes (scan rate  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) of the external voltage  $U$  between the electrodes in the electrolytic cell from Fig. 2, for different total serial resistances of the circuit: (1)  $R_u = 10 \Omega$ ,  $R_s = 0$  (no externally applied resistance), (2)  $(R_u + R_s) = 50 \Omega$ , (3)  $(R_u + R_s) = 100 \Omega$ . Curve (1) shows a distinct NDR region which in curves (2, 3) turns into the bistable (hysteresis) regions, indicating the destabilization of the steady-state from curve (1) through the saddle-node bifurcations. High currents correspond to induced convection, while low currents correspond to quiescent mercury surface, thus it is the bistability between the convection and the convection-less regime. Composition of the solution (including variations of  $\text{Hg(I)}$  ions concentration during the experiment):  $(7 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ M Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 0.1 \text{ M HNO}_3$ .

Fig. 9 needs however an important comment. The narrow hysteresis region observed also on curve (1) upon cyclic changes of the voltage  $U$  has a trivial reason, since it is caused by the slow drift of the solution composition. In fact the quasi steady-state is a natural feature of all systems studied by us. However, the non-trivial question may arise if the hysteresis observed on curves (2 and 3) represents the true bistability or whether it is only an apparent phenomenon caused by the slow drift of the entire system's state. However, by shifting of the curves (1) for the appropriate ohmic drops  $I(R_u + R_s)$  one can prove that such a drift can modify only a voltage range for bistability, but does not produce bistability, the source of which is the region of the negative differential resistance. In other words, the experimentally determined regions of evident bistability in curves (2 and 3) are only slightly influenced by the slow drift of the system's state, and thus are not an artifact. Nevertheless, this drift means also limited reproducibility of the characteristics from Fig. 9, although the essential shape of the  $I$ – $U$  courses remains the same in subsequent experiments. If we consider the ca. 300 mV shift between the curve (1) in the cathodic and in the anodic scans, this means only 12% of the full voltage range, covered in these studies.

### 3.3.2. Galvanostatic oscillations in the $\text{Hg(II)}\text{--}\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ system

According to the above-mentioned theoretical predictions, galvanostatic oscillations were *not* observed in any of our experiments involving the electroreduction of either  $\text{Hg(II)}$  or  $\text{Hg(I)}$  at the Hg electrode. The following complication of the original system appeared necessary: a sufficient amount of chloride ions (as  $\text{HCl}$ ) had to be added to the sample placed in the reactor from Fig. 2. Since the solubility product of  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{p}K_{s0} = 17\text{--}18$  (Ref. [30])) was then exceeded for ca.  $10^9$  times, the precipitated calomel formed a visible, quite thick (ca. 0.5–1 cm) layer on the bottom mercury electrode. The  $\text{Hg}_2^{2+}$  ions were obviously produced in the  $\text{Hg(0)} + \text{Hg(II)}$  synproportionation reaction, occurring during several minute long deaeration of the sample, prior to the electrochemical experiment. One should strongly emphasize that the layer of calomel was thick enough to persist over the entire time of the oscillatory experiment. Fig. 10 shows the representative oscillatory courses of the electrode potential observed for the appropriate conditions, specified in the caption and compared with the steady-state courses for the other solution compositions and imposed currents. The amplitude of oscillations is quite large and reaches ca. 1.7 V.

Two extreme regions of this potential correspond to the existence and decay of convection of the mercury surface. When the electrode potential was reaching the relatively negative values, convection of the mercury surface was not observed (in line with results shown in Fig. 4), but some bubbles of evolving hydrogen became visible. Such bubbles might induce slow convection of the solution and even slightly disturb the calomel layer, but they did not cause



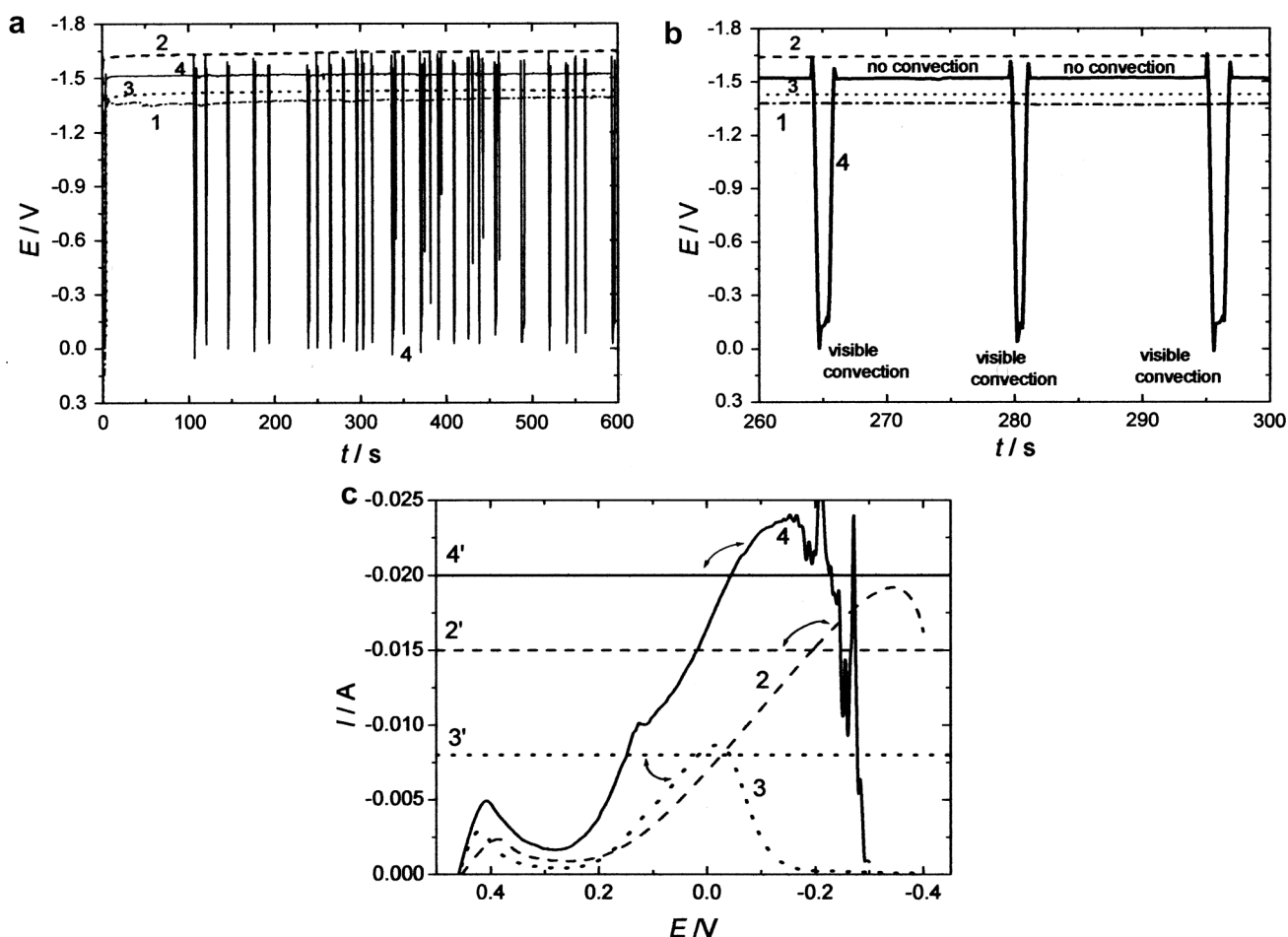


Fig. 10. (a) Steady-state currents (curves 1, 2 and 3) and spontaneous relaxation oscillations (curve 4) of the potential of a bottom Hg electrode, for the following conditions (for Hg(II) and  $H^+$  ions there are given initial concentrations): (1) 1 mM  $Hg(NO_3)_2$  + 0.1 M  $HNO_3$  + 0 mM  $HCl$ ,  $I = 3.0 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (2) 0.5 mM  $Hg(NO_3)_2$  + 0.1 M  $HNO_3$  + 1 mM  $HCl$ ,  $I = 4.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (3) 0.5 mM  $Hg(NO_3)_2$  + 0.1 M  $HNO_3$  + 2 mM  $HCl$ ,  $I = 2.4 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (4) 1 mM  $Hg(NO_3)_2$  + 0.1 M  $HNO_3$  + 2.5 mM  $HCl$ ,  $I = 6.1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Electrode potential measured vs. SCE; (b) enlarged fragment of figure (a) revealing the relaxation shape of oscillations. At negative potentials the mercury surface remained quiescent, with bubbles of hydrogen evolving, while at more positive potentials (oscillation sharp peaks) intensive surface convection was observed; (c) Complex  $I$ - $E$  characteristics of the solutions containing calomel layer in contact with Hg electrode, corresponding to curves (2, 3, and 4) in figures (a) and (b), revealing at least two regions of the negative differential resistance; curve (4) shows irregularities caused by convective instabilities; horizontal lines (2', 3', and 4') denote the constant currents applied in the galvanostatic experiments shown in a and b.

the violent convection of the mercury surface which is evidently associated only with the reduction of Hg ions. Coming back again to Fig. 4, one should note that hydrogen evolution was then not observed, presumably because of higher overpotential of  $H^+$  discharge in the absence of calomel layer on the Hg surface. In turn, when the electrode potential was moving towards positive values, this was accompanied with a visible convective motion of the mercury surface, again in line with conclusions drawn from Fig. 4.

The most trivial, intuitive and qualitative mechanism of these oscillations may be imagined in the following way. The system contains always a rather thick calomel layer covering the mercury cathode surface. This porous layer largely separates the mercury cathode from the clear solution bulk and gives rise to certain resistance. When the cathodic current is first imposed, the convection quickly

sets in (cf. curve 4 in Fig. 10a) but soon the surface concentration of Hg ions drops and the flow of imposed current at the initially attained, relatively positive potential is no longer possible. This causes the polarization of the electrode towards more negative values. The layer of calomel adjacent to Hg surface undergoes then partial reduction, but liberated  $Cl^-$  ions regenerate  $Hg_2Cl_2$  with further portions of Hg(I) ions diffusing and migrating from the solution bulk. It is noteworthy that the solution bulk is constantly supplied with fresh Hg(I) ions which are constantly produced at the counter electrode (anode). According to the basic ideas underlying the formation of the polarographic maxima, the low surface concentration of Hg ions, undergoing fast reduction at the cathode makes the potential distribution on the cathode surface so homogeneous that the driving force for convection of mercury surface is practically negligible. In terms of more modern

concepts [16,17] it means also that the mercury/solution interface is now stable with respect to perturbations. Simultaneously, however, some  $H^+$  ions undergo reduction to hydrogen bubbles which disturb the porous calomel layer, decreasing its resistance and making it more transparent for the mercury ions transported from the solution bulk. The enhanced inflow of mercury ions to Hg surface diminishes the cathodic polarization of the electrode, as the flow of the imposed cathodic current is now possible at less negative potentials. At these potentials also the mercury surface convection sets in, which additionally accelerates the transport of mercury ions to the electrode surface and even more disturbs the calomel layer – in this way a positive feedback loop is realized. The disturbed calomel layer in contact with Hg cathode may be an additional source of heterogeneities, amplifying the convection. However, significant depletion of the pre-electrode layer with mercury ions soon moves the electrode potential again towards such negative values that the mercury surface convection stops and the permanently existing calomel layer largely blocks again the mercury surface (negative feedback loop). The whole cycle repeats when, after some time, due to partial reduction of calomel and its disturbance by the evolving hydrogen, efficient reduction of Hg ions can proceed again. The period of oscillations exhibits certain irregularities, quite understandable since the convection is not perfectly organized in this system and it also causes hardly reproducible perturbation of the calomel phase, both on the Hg surface and suspended in the solution.

The suggested mechanism can provoke a fundamental question: can the calomel layer, in spite of its reducibility, increase the resistance of the system? As Kolthoff and Miller [31] have shown, the reduction of  $HgCl_2$  (reacting instantaneously with Hg surface to yield  $Hg_2Cl_2$ ) begins at the potentials ca. 150–200 mV more negative than for  $Hg(NO_3)_2$ . Furthermore, when the bulk concentration of  $HgCl_2$  exceeded certain value, the negative shift of the  $Hg(II)$  reduction wave was observed and explained as “due to the interfering effect of the film of calomel around the dropping electrode which may be the seat of a large resistance”. One should add that in the system studied by Kolthoff and Miller the layer of calomel had to be very thin as it formed only at the  $Hg|Hg^{2+}$  interface, while in our system this layer is so thick that it must cause much larger resistance.

The quantitative proof of this mechanism is actually difficult. Galvanostatic oscillations are usually ascribed to the hidden negative resistance. However, due to the convective instability of our system, exhibiting additionally some above-mentioned irregularities, the reliable impedance measurements, which could verify the existence of the HN-NDR region, appeared to be very difficult. The dc characteristics of the system with calomel layer is also complex, as Fig. 10c proves. This  $I-E$  dependence shows even multiplication of the explicit NDR regions. As we have shown earlier for the  $Ni(II) - N_3^-$  electroreduction [32], two NDR regions may not necessarily be caused by two

processes, each of them exhibiting its own NDR region. It can be a single only NDR process which characteristics are deformed by a small overlapping  $I-E$  wave and then, as a consequence, two NDR regions appear on the net  $I-E$  dependence. Coming back to our present system, it may be noteworthy that some of our experiments showed that if the  $I-E$  curve was recorded just after passage of argon, disturbing the calomel layer, the first NDR region did not form. On that basis we suppose that the layer of calomel, retarding the electrode processes, may cause the depression of current in a way generating the first NDR region. The second one has the same origin as above – the decay of convection at sufficiently negative potentials. Anyway, the interpretation the complex dependence from Fig. 10c is by no means simple and requires further studies.

In view of the above-mentioned experimental difficulties it seems that theoretical considerations can become helpful in verification of the above mechanism and in predicting eventual other, experimentally not yet detected, dynamical phenomena. Such studies will be a subject of a separate study.

#### 4. Summary and conclusions

In search of the novel oscillatory/bistable electrochemical systems we found that the potential-dependent convection, associated with the faradaic process, can be a source of such instabilities due to the formation of the negative differential resistance (NDR) region. To our knowledge the electrochemical oscillations and bistability, generated due to such convection, were not known before. Their mechanism shows close correspondence to the phenomena of polarographic maxima of the first kind. In the simplest interpretation the tangential motion of the mercury surface and adjacent solution is caused by inhomogeneities in the electric potential distribution on the mercury surface, associated with the inhomogeneous distribution of the surface concentration of the electroactive species (therefore the flow of the faradaic current is necessary). The inhomogeneities in the potential distribution cause gradients of the surface tension and thus the onset of convection of the mercury surface, which means that for given conditions the mercury/solution interface is unstable with respect to perturbations. These gradients decay at the potential of zero charge (corresponding to the electrocapillary maximum where  $d\gamma/dE = 0$ ) and also in the area of the diffusion-limited current, since then the surface concentrations become practically zero over the entire electrode surface [20]. In other words, under these conditions the system is also stable against perturbations. Using linear stability analysis Aogaki et al. [16] have deepened the understanding of these phenomena. They have predicted that for the  $Hg|water$  interface, at which the electroreduction process occurs, the hydrodynamic instability of such system should set in within the potential range of the positive slope of the electrocapillary curve, while at pzc and more negative potentials (where  $d\gamma/dE < 0$ ) the system should remain sta-

ble. The exact verification of this stability criteria in our experiments would however require the exact knowledge of actual ohmic potential drops for every studied system, which is a difficult task.

According to the theory of NDR systems, the convection-assisted electroreduction of Hg(II) and Hg(I) ions can give rise to bistability and spontaneous oscillations under potentiostatic conditions, with ohmic potential drops present. In our modification of a classical “beating mercury heart”, the potential-dependent convection can generate current oscillations. The complication of the system through addition of chlorides, producing a layer of calomel, affecting the resistance of the system and the transport of Hg(II) and Hg(I) ions toward the electrode, allows one to observe galvanostatic oscillations of the Hg working electrode potential.

All these systems have different geometry and size of the mercury surface, they contain solutions of different compositions, one including also the suspended  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  layer, so one can expect different convective eigenmodes which conclusion partly explains why the onset and the decay of convection occur at different potentials in particular systems. Another reason for these discrepancies are the ohmic potential drops which can be different in every system and, as mentioned above, are difficult to determine precisely, due to the permanent drift of the solution composition. In particular, if the current is relatively high (at large electrodes, cf. Figs. 2–4), even small error in the estimated resistance means relatively large error in calculated ohmic potential drops. Finally, the spatial distribution of the electric potential is not identical in the systems of different geometry, of various positions and relative sizes of the electrodes. Nevertheless, all the systems studied by us have the same common feature – it is the negative differential resistance, originating from the convection which sets in at certain potential, then persists (with potential-dependent velocity) within limited potential range, and eventually decays at sufficiently negative potential.

Concluding, we constructed the novel bistable/electrochemical systems, based on the spontaneous switching of the system between the convective regime and the state free of convection. We suggested the outline mechanisms for both kinds of oscillations and bistability, the latter one meaning a coexistence of the convection-assisted and convection-less states for the same control parameters. The

obtained experimental results are worth of further theoretical stability analysis.

## References

- [1] J.L. Hudson, T.T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 1493–1572.
- [2] K. Krischer, in: J.O.'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 32, Kluwer/Academic/Plenum, New York, 1999, pp. 1–142.
- [3] M.T.M. Koper, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 352 (1993) 51–64.
- [4] M.T.M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* 409 (1996) 175–182.
- [5] H. Bénard, *Rev. Gen. Sci. Pure Appl.* 12 (1900) 1261–1309.
- [6] B. Baranowski, A.L. Kawczyński, *Electrochim. Acta* 17 (1972) 695–699.
- [7] B. Baranowski, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 5 (1980) 67–72.
- [8] M. Orlik, J. Rosenmund, K. Doblhofer, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1397–1403.
- [9] M. Orlik, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6629–6642.
- [10] M. Orlik, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 522–526.
- [11] M.A. Tenan, O. Teschke, M.U. Kleinke, F. Galembeck, *Langmuir* 6 (1990) 1640–1646.
- [12] Z. Li, J. Cai, S. Zhou, *J. Electroanal. Chem.* 432 (1997) 111–116.
- [13] Z. Li, J. Cai, S. Zhou, *J. Electroanal. Chem.* 436 (1997) 195–201.
- [14] Md. Mominui Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8619–8625.
- [15] Md. Mominui Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19425–19431.
- [16] R. Aogaki, K. Kitazawa, K. Fueki, T. Mukaibo, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 867–874.
- [17] R. Aogaki, K. Kitazawa, K. Fueki, T. Mukaibo, *Electrochim. Acta* 23 (1978) 875–880.
- [18] T. Makino, K. Morioka, R. Aogaki, *J. Electroanal. Chem.* 190 (1985) 261–265.
- [19] G.W.C. Milner, *Polarography*, WNT, Warsaw 1962 (in Polish).
- [20] Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, PWN-Ellis Horwood, Warsaw-Chichester, 1976.
- [21] L. Turin, *Elektrokhimiya* 28 (1992) 816–823.
- [22] N. Mouna, Ch. Yarnitzky, M. Ariel, *Electroanalysis* 8 (1996) 836–841.
- [23] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, fifth ed., Wiley, New York, 1988.
- [24] D. Avnir, M. Kagan, *Nature* 307 (1984) 717–720.
- [25] P.G. Bowers, L.J. Soltzberg, *J. Chem. Educ.* 66 (1989) 210–211.
- [26] D. Avnir, *J. Chem. Educ.* 66 (1989) 211–212.
- [27] Sh.-W. Lin, J. Keizer, P.A. Rock, H. Stenschke, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 71 (1974) 4477–4481.
- [28] H. Varela, K. Krischer, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 12258–12266.
- [29] S. Chen, M. Schell, *J. Electroanal. Chem.* 478 (1999) 108–117.
- [30] S. Kotrlý, L. Šůcha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Ltd./Wiley, New York, 1985.
- [31] I.M. Kolthoff, C.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 2732–2734.
- [32] R. Jurczakowski, M. Orlik, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10148–10158.

# The simple model and linear stability analysis of the electrode process with the NDR region caused by the potential-dependent convective transport

Marek Orlik<sup>\*</sup>, Maciej T. Gorzkowski

*Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Department of Chemistry, Ul. Pasteura 1, PL-02-093 Warsaw, Poland*

Received 10 December 2007; received in revised form 17 January 2008; accepted 24 January 2008

Available online 1 February 2008

## Abstract

In our earlier report on the experimental studies of convection coupled with electrochemical processes of Hg ions at the mercury electrode we showed that the potential-dependent onset and decay of this convection can give rise to the N-shaped negative differential resistance (NNDR) in the current–potential characteristics. As a consequence, the presence of appropriate serial ohmic resistance in the electric circuit caused bistability. Since the rather poorly reproducible nature of this convection makes the precise experimental studies difficult, we elaborated the simple model which extracts the basic dynamical properties of the system under study. The model involves the electrode potential and the Nernst layer thickness for the convective diffusion as the dynamical variables. Using linear stability analysis we derived the stability criteria and constructed the bifurcation diagram, showing bistability, in accordance with the experimental data, but not predicting the oscillatory behavior.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Self-organized convection; Electrochemical oscillations; Bistability; Linear stability analysis; Mercury electrode

## 1. Introduction

In our recent paper [1] we described the electrochemical dynamical system, in which the negative differential resistance was caused by the variation of the convection intensity of Hg electrode surface as a function of its potential. This convection was driven by the surface tension gradients, associated with the electroreduction of either Hg(II) or Hg(I) ions, additionally amplified by the Hg(II) + Hg(0) synproportionation reaction. The velocity of this convection was potential-dependent: it first increased with the acceleration of the electrode process and decayed at more negative potentials. Aogaki et al. [2], using linear stability analysis, postulated that for the reduction processes the convection will persist in the potential region correspond-

ing to the positive slope of the electrocapillary curve and will stop at the potential of zero charge (and at more negative potentials).

As a result of this potential-dependent convection the  $I$ – $E$  characteristics for the Hg(II) or Hg(I) reduction exhibit the distinct N-shaped NDR region. Noteworthy, its origin is completely different than those discussed so far in the literature, as e.g. the gradual decrease of the rate of the process due to either adsorption of the inhibitor or desorption of a catalyst from the electrode surface, or the double layer effect treated in the simplest case in terms of the Frumkin correction. All these effects were assumed to be free of contribution from convection and, in consequence, both the theoretical description of such  $I$ – $E$  dependences and stability analysis involved only diffusion, and sometimes also migration transport, in dependence of particular experimental conditions.

In view of our recent studies [1] it seems that analogous description of the diffusion–convective system is missing in the literature, while it would be useful to fill this gap by

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +48 22 8220211x245; fax: +48 22 8225996.

E-mail address: [morlik@chem.uw.edu.pl](mailto:morlik@chem.uw.edu.pl) (M. Orlik).



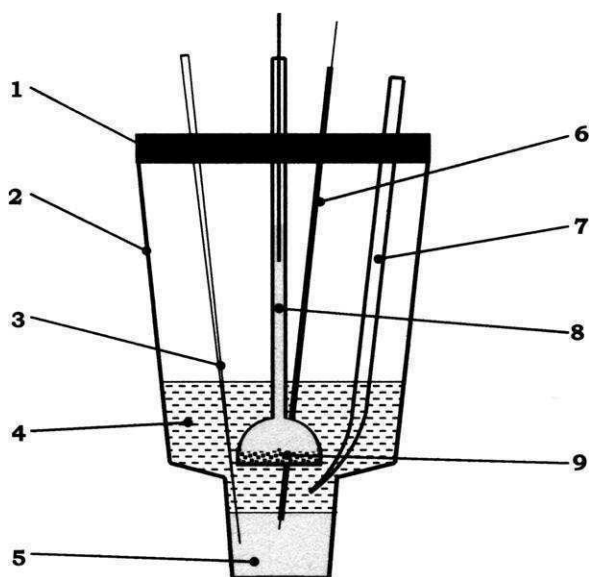


Fig. 1. Scheme of the electrolytic cell, allowing ones to produce quasi steady-states and designed for recording of bistability and oscillations accompanying the electrode processes of mercury ions at the mercury electrode: (1) teflon leakproof cover of the cell; (2) electrolytic cell; (3) movable argon inlet, allowing passing of the gas either through the mercury layer (5), or the studied solution (4), or above its surface; (5) mercury layer of an upper surface area  $3.30 \pm 0.15 \text{ cm}^2$  (in dependence of the layer thickness); (6) steel contact to Hg (in glass rod); (7) salt-bridge (filled up with 0.1 M  $\text{HNO}_3$ ) connected to the reference electrode; (8) counter electrode composed of mercury layer in the tube, separated from the solution through the sintered glass (Schott funnel). (From Ref. [1]).

defining the equations which could be further used e.g. for the linear stability analysis of the process.

Thus, the aim of this paper is to propose a possibly simple theoretical model which could quantitatively explain at least the basic features of the dynamics of the electroreduction of Hg ions on metallic Hg, associated with convection. As we showed before [1] the experimental studies were rather difficult due to the permanent drift of the system's characteristics, in spite of our efforts to minimize this effect in our electrolytic cell (Fig. 1). In such a case the appropriate model is particularly useful, as it allows one to extract the core of the system's dynamics and perhaps also to reveal additional instabilities, which did not manifest clearly enough in the experiment. In fact, for the external voltage  $U$  as a control variable we could record bistability, but no spontaneous oscillations under these conditions could be unambiguously identified, except some fluctuations of the current which most probably could have been of trivial origin, i.e. caused by irregularity of the convective flows.

## 2. Construction of the model of the electrode process involving potential-dependent convection

### 2.1. Experimental current–potential characteristics and the equivalent circuit

Our model refers to those experiments described in [1] which were performed using the electrolytic cell, shown

here again in Fig. 1. In this reactor quasi steady-states could have been obtained by the simultaneous reduction of mercury ions at the bottom Hg cathode and the oxidation of the upper metallic Hg anode.

The typical  $I$ – $E$  characteristics of the Hg(II) electroreduction, recorded using the electrochemical cell from Fig. 1, are presented in Fig. 2. This  $I$ – $E$  dependence was corrected for the uncompensated ohmic potential drops. The rising part of the Faradaic current is largely controlled by potential-dependent convection (its presence was confirmed by visual observation of the Hg surface), while the decrease of the current after passing through the maximum is associated with the stepwise decay of convection.

If the constant voltage is applied between the working (Hg) and the reference electrodes, the former electrode undergoes relatively fast charging to this potential. Furthermore, if the Faradaic current associated with this potential is (approximately) constant and there are no significant ohmic potential drops which would cause the coupling between this current and the actual interfacial potential drop (electrode potential), practically the only current which flows is the Faradaic current. The current in Fig. 2 is thus considered practically a pure Faradaic current. The capacitive current however flows if the steady-state is perturbed. The typical equivalent circuit that corresponds to such characteristics of our system is presented in Fig. 3.

### 2.2. Definition of the dynamical system

#### 2.2.1. Basic assumptions of the model

The electrode process, involving  $n$  electrons, is represented by a simple scheme

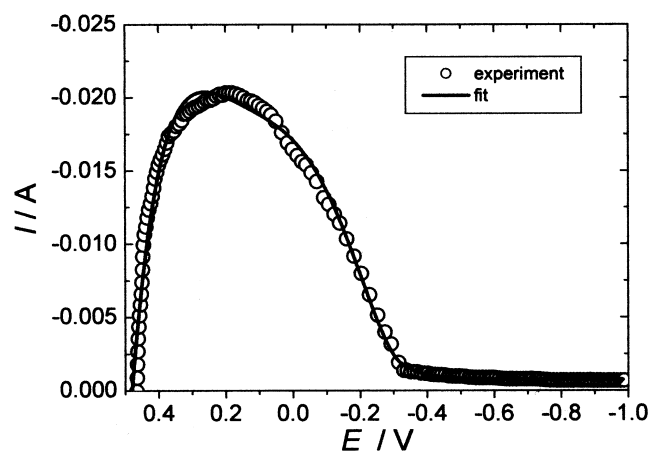


Fig. 2. (o) Experimental quasi-steady state  $I$ – $E$  characteristics of the Hg(II) electroreduction on the flat Hg electrode (surface area  $3.3 \text{ cm}^2$ ), measured with respect to the SCE as the reference electrode and corrected for ohmic potential drops; the uncompensated resistance  $R_u = 10 \Omega$  was determined with the impedance measurements [1]. (—) Fitted theoretical  $I$ – $E$  course, calculated with Eq. (16).



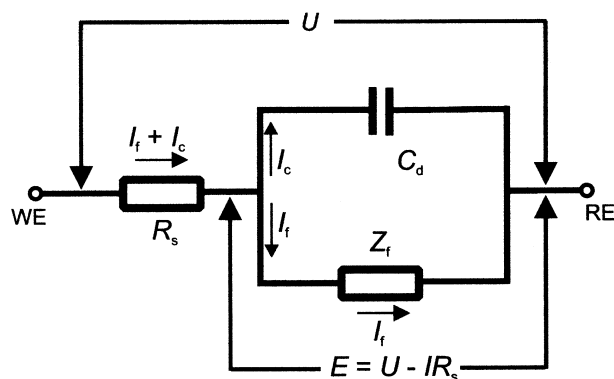


Fig. 3. Equivalent circuit for the electrode process.  $R_s$  – serial resistance (solution + external resistor),  $C_d$  – differential double layer capacity (per unit area),  $Z_f$  – Faradaic impedance (here zero frequency impedance, due to dc conditions), in which both diffusion and convective contributions to the overall transport of the electroactive species are included.

According to Fig. 3, the total current, flowing through the serial resistor  $R_s$ , splits in the electrolytic cell into two branches: the Faradaic  $I_f$  and the capacitive  $I_c$  components:

$$I = \frac{U - E}{R_s} = I_f + I_c \quad (2)$$

where, in one-dimensional case of  $x$  coordinate normal to the electrode surface, both the Faradaic and capacitive currents are given by well-known general dependences:

$$I_f(E) = -nFAD_{\text{Ox}} \left( \frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial x} \right)_0 = -nFA[k_f c_{\text{Ox}}(0, t) - k_b c_{\text{red}}(0, t)] \quad (3)$$

$$I_c = C_d A \left( \frac{dE}{dt} \right) \quad (4)$$

In Eq. (3) minus sign ensures that the cathodic current is negative, according to the presently accepted convention.

Combination of Eqs. (2) and (4) yields the typical equation for the dynamics of the electrode potential

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U - E}{C_d A R_s} - \frac{I_f(E)}{A C_d} \quad (5)$$

The detailed form of the general expression for the Faradaic current depends however on the characteristics of the particular electrode process. In earlier works (as e.g. [3,4]) the NDR region occurred at potentials so far from the formal potential  $E_f^0$  of the redox couple, and for the standard rate constant of the charge transfer step  $k_s$  so low, that the electrode process could have been considered practically irreversible. As a consequence, Eq. (3) could have been transformed to a simplified form:  $I_f(E) = -nFAk_f c_{\text{Ox}}(0, t)$ .

However, our system has to be described differently for two reasons. First, the electroreduction of mercury ions on mercury surface is a reversible process under the conditions of our experiment ( $k_s \approx 0.02 \text{ cm s}^{-1}$  [5]), so the ratio of surface concentrations of Ox and Red species remains concordant with the Nernst equation. Thus, an assumption on the practically irreversible course of this process in the entire

range of potentials corresponding to dynamic convective instabilities in our system would be too rough. Instead, one realizes that for almost entire potential range of these instabilities the Faradaic current corresponds to practically zero (with respect to the solution bulk) surface concentration of Ox (i.e. Hg(II) or Hg(I) ions). This situation, in turn, in convection-less conditions would mean a potential-independent current, controlled by the rate of diffusion of Ox towards the electrode surface (the polarographic limiting current). In consequence, the equation for  $dE/dt$  will need a modification of the expression for the Faradaic current.

The second difference is a direct consequence of the first one – if within the potential range considered the surface concentration of Hg ions is always practically zero, it cannot constitute, as in earlier approaches, a second important dynamical variable, all the more so because the rate of convection is not here so fast that it could force a remarkable enhancement of the surface concentration of Ox. A completely new choice of the dynamical variable is required.

### 2.2.2. The Faradaic current

Since the surface concentration of Ox remains practically zero, but the current varies significantly, when convection first sets in and further decays, it becomes clear that the second dynamical variable should be closely related to the surface concentration gradient, not the concentration alone. This problem may be mathematically seriously simplified by invoking the well-known Nernst concept of the diffusion layer of thickness  $\delta$ :

$$I_f(E) = -nFAD_{\text{Ox}} \left( \frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial x} \right)_0 \approx -nFAD_{\text{Ox}} \left( \frac{c_{\text{Ox}}^0 - c_{\text{Ox}}(0, t)}{\delta} \right)_0 \quad (6)$$

In terms of this concept, beyond the distance  $\delta$ , convection maintains the concentration of the solution equal to the initial bulk concentration  $c_{\text{Ox}}^0$ , whereas for  $0 \leq x \leq \delta$  the solution is quiescent and mass transfer occurs by diffusion only (see Fig. 4A). Since in our case, for the potentials corresponding to the convective regime (and more negative ones)  $c_{\text{Ox}}(0, t) \cong 0$ , one obtains the simplified version of Eq. (6):

$$I_f(E) \approx -nFAD_{\text{Ox}} \frac{c_{\text{Ox}}^0}{\delta} \quad (7)$$

In order to simplify the problem of certain randomness and inhomogeneous distribution of the convection velocity along the electrode surface, the averaged current, as that shown in Fig. 2, can be interpreted in terms of the also average actual thickness of the Nernst diffusion layer.

### 2.2.3. The steady-state convective Faradaic current

One should note that in our system the Nernst layer thickness  $\delta$  is not directly determined by the electrode potential  $E$ , but it is caused by the competition between the diffusion rate and the convection velocity, only the latter one being depen-

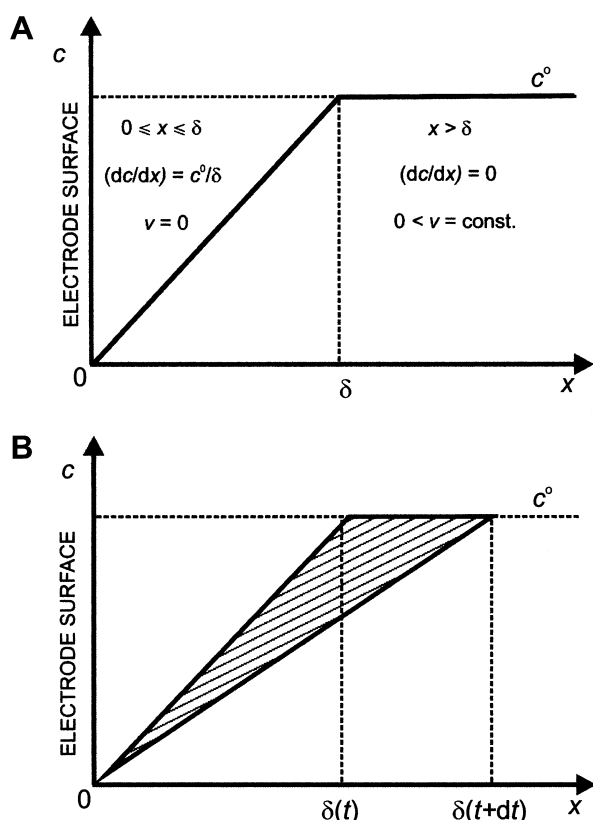


Fig. 4. (A) The linearized concentration profile for the conditions where convection of the velocity  $v$  affects the thickness of the Nernst diffusion layer ( $\delta$ ) and thus the Faradaic current, with zero surface concentration of Ox species imposed ( $c_{\text{Ox}}(x=0)=0$ ). For simplicity the component of the fluid velocity, normal to the electrode surface, was assumed constant throughout the solution outside the Nernst layer; (B) schematic picture of the variations of the thickness of the linearized Nernst diffusion layer as the basis for the material balance (cf. Eq. (14)).

dent directly on the electrode potential:  $v = f(E)$ . Formally, the convection velocity  $v$  plays here a role analogous to the potential-dependent rate constant of the reduction  $k_f(E)$ , for the irreversible electrode process. In our model  $v$  means only the average  $x$ -component of the total fluid velocity vector length, so this component which affects the transport of the species towards the electrode surface.

The steady-state Faradaic current means that the diffusion flux towards the electrode is compensated by the convective inflow of the Ox species from the bulk:

$$D_{\text{Ox}} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\text{ss}} = cv_{\text{ss}} \quad (8)$$

This general expression can be transformed into the dependence corresponding to our system (cf. Fig. 4A):

$$D_{\text{Ox}} \left( \frac{c_{\text{Ox}}^0}{\delta} \right)_{\text{ss}} = c_{\text{Ox}}^0 v_{\text{ss}} \quad (9)$$

leading further to the relationship between  $v$  and  $\delta$ , valid only for the steady-state conditions:

$$v_{\text{ss}} = \frac{D_{\text{Ox}}}{\delta_{\text{ss}}} \quad (10)$$

Using Eq. (10), one can represent the steady-state Faradaic current (7) as  $I_{f,\text{ss}} = -nFAc_{\text{Ox}}^0 v_{\text{ss}}$  and determine the corresponding steady-state convection velocity as equal to

$$v_{\text{ss}}(E) = \frac{-I_{f,\text{ss}}(E)}{nFAc_{\text{Ox}}^0} \quad (11)$$

#### 2.2.4. Equations of the dynamical system

Using Eqs. (5) and (7) one obtains the equation for the electrode potential dynamics:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U - E}{C_d A R_s} + \frac{nFD_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}^0}{C_d \delta} \equiv f(E, \delta) \quad (12)$$

The second equation which describes the dynamics of the Nernst layer thickness can be derived in a following way, related to the schematic dynamics of the concentration profile, depicted in Fig. 4B. The shaded area in Fig. 4 corresponds to the lack of balance between the diffusion flow of the reactant towards the electrode surface and the convective flow, contradicting the progress of the diffusion layer towards the bulk of the solution. Thus, this shaded triangular area is equal to the difference in the amount of substance that diffuses towards the unit electrode surface and the amount that arrives from the solution bulk, during the time interval  $dt$ :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} [\delta(t+dt) - \delta(t)] [c^0 - c(x=0)] \\ &= \frac{1}{2} [\delta(t+dt) - \delta(t)] c^0 \end{aligned} \quad (13)$$

As above, this difference can be expressed also in terms of the diffusion and convective fluxes of the electroactive species:

$$\begin{aligned} -(f_{\text{dif}} + f_{\text{conv}})dt &= D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) dt - cvdt \\ &= D \left[ \frac{c^0 - c(x=0)}{\delta} \right] dt - c^0 v dt \\ &= \frac{Dc^0}{\delta} dt - c^0 v dt \end{aligned} \quad (14)$$

By combination of Eqs. (13) and (14) one obtains the differential equation for the dynamics of the Nernst layer thickness:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2D_{\text{Ox}}}{\delta} - 2v(E) \equiv g(E, \delta) \quad (15)$$

Noteworthy, Eq. (15) predicts logical sign of the dynamics of the Nernst diffusion layer: if velocity of convection  $v$  exceeds the  $(D_{\text{Ox}}/\delta)$  ratio, the  $d\delta/dt$  derivative is negative: the convection squeezes the  $\delta$  distance. In turn, if  $D_{\text{Ox}}/\delta > v$ , then  $d\delta/dt$  derivative is positive, i.e. the thickness of diffusion layer increases as a function of time due to inefficient convection. Finally, for any finite value of  $v$ , the steady-state  $d\delta/dt = 0$  occurs if diffusion and convective transports are exactly balanced (cf. Eqs. (9) and (10)).

Eqs. (12) and (15) define our dynamical system.

### 3. Parameters of the model

Due to the fast  $\text{Hg(II)} + \text{Hg(0)}$  synproportionation reaction, the literature kinetic studies are referred mainly to the  $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}$  redox system. Its electrochemical characteristics collected in [5] show the following thermodynamic and kinetic parameters: half-wave potential  $E_{1/2} = +0.43$  V (vs. SCE), standard rate constant  $k_s = (1-2) \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ , cathodic transfer coefficient  $\alpha_c = 0.3$ . As suggested before, the  $k_s$  and  $E_f^0$  values confirm that under conditions of our experiment the electrode process of  $\text{Hg(I)}$  ions (and thus also of  $\text{Hg(II)}$  ions which undergo fast synproportionation) is practically reversible, but for almost the entire potential region of the convective instabilities the surface concentration of Hg ions should be practically negligible. The diffusion coefficient of  $\text{Hg}_2^{2+}$  (in 1 M  $\text{HClO}_4$ ) is close to  $D_{\text{ox}} = 9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [5].

Other parameters include the number of electrons exchanged  $n = 2$ , the surface area of the flat Hg electrode  $A = 3.30 \text{ cm}^2$  [1], bulk concentration of  $\text{Hg(II)}$  ions  $c_{\text{ox}}^0 = 7 \text{ mM}$  and typical (average) differential double layer capacity of Hg in contact with aqueous solutions  $C_d = 20 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ .

A very realistic description of convection requires the integration of the Navier–Stokes equation which procedure of course would seriously complicate calculations. Here, as we present a possibly simple model, the theoretical equation for the experimental steady-state  $I$ – $E$  curve from Fig. 2 has been found by the least-squares fitting polynomial and exponential functions:

$$I(E) = \begin{cases} A + B_1E + B_2E^2 + B_3E^3 + B_4E^4 + B_5E^5 & \text{for } -0.324 \leq E < 0.465 \text{ V} \\ C_1 + C_2 \times \exp(E/C_3) & \text{for } -1.00 \text{ V} < E < -0.324 \text{ V} \end{cases} \quad (16)$$

Two functional dependences had to be chosen for the description of the whole  $I$ – $E$  shape, since the substantial decay of convection at ca.  $-0.35$  V made the  $I$ – $E$  dependence too complex for a single function. It was further assumed that the low current following the steady-state

convective current can be also considered steady-state, although it is an approximation. Since this current is anyway relatively low, compared to the convective current, this approximation should not introduce substantial error to the analysis, but simplifies it considerably.

Table 1 contains the fitted parameters together with their statistical uncertainties.

### 4. Linear stability analysis of the dynamical system defined by Eqs. (12) and (15)

#### 4.1. One-dimensional case

The simplest way of analysis refers only to Eq. (5) which relates the dynamics of the electrode potential to the actual current. The linear stability of the system is analyzed in terms of the expansion of the right-hand side of Eq. (5) in the Taylor series around the steady-state potential:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &\cong \left( \frac{df}{dE} \right)_{ss} (E - E_{ss}) \\ &= -\frac{1}{C_d A} \left[ \frac{1}{R_s} + \left( \frac{dI_f}{dE} \right)_{ss} \right] (E - E_{ss}) \end{aligned} \quad (17)$$

An obvious consequence of this calculation is the well-known condition that the instability, associated with the saddle-node bifurcation, and thus with the multiplication of the steady-states, is observed for  $R_s \geq -(dE/dI_f)$ .

#### 4.2. Two-dimensional case

According to principles of linear stability analysis for the  $N$ -dimensional dynamical system, the stability of steady-state(s) and the associated phase trajectories are diagnosed from the trace (Tr) and the determinant (Det) of the Jacobian matrix  $\mathbf{J}$  of the equations linearized around the respective steady-state.

According to our above-mentioned assumptions, in our approach the dependence of the Faradaic current on the electrode potential was separated into two equations: Eq. (12) expressing the direct dependence between this current and the actual thickness of the Nernst diffusion layer, and Eq. (15) describing the dynamics of the Nernst layer in terms of diffusion and the potential-dependent velocity of convection. The mathematical forms of the respective derivatives are a consequence of such assumptions:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \left( \frac{\partial f}{\partial E} \right)_{ss} (E - E_{ss}) + \left( \frac{\partial f}{\partial \delta} \right)_{ss} (\delta - \delta_{ss}) \\ &= \left( \frac{-1}{C_d A R_s} \right)_{ss} (E - E_{ss}) - \left( \frac{n F D_{\text{ox}} c_{\text{ox}}^0}{C_d \delta^2} \right)_{ss} (\delta - \delta_{ss}) \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\delta}{dt} &= \left( \frac{\partial g}{\partial E} \right)_{ss} (E - E_{ss}) + \left( \frac{\partial g}{\partial \delta} \right)_{ss} (\delta - \delta_{ss}) \\ &= -2 \left( \frac{dv}{dE} \right)_{ss} (E - E_{ss}) - \left( \frac{2 D_{\text{ox}}}{\delta^2} \right)_{ss} (\delta - \delta_{ss}) \end{aligned} \quad (19)$$

Table 1

Parameters of the theoretical  $I$ – $E$  dependence, fitted to the experimental curve from Fig. 2

Parameter	Value	Standard deviation
For $-0.324 \text{ V} \leq E < 0.465 \text{ V}$		
A	0.01709	$7.2 \times 10^{-5}$
B1	+0.02388	$5.3 \times 10^{-4}$
B2	−0.08661	0.00336
B3	+0.22815	0.01071
B4	+0.24875	0.02726
B5	−1.84318	0.06519
For $-1.00 \text{ V} < E < -0.324 \text{ V}$		
C1	$7.4852 \times 10^{-4}$	$5.41 \times 10^{-6}$
C2	0.10495	0.01355
C3	0.07057	0.00196

where, at the steady-state, according to Eq. (11), the following equality is true:

$$\left(\frac{dv}{dE}\right)_{ss} = -\frac{1}{nFAC_{ox}^0} \left[\frac{dI_{f,ss}(E)}{dE}\right]_{ss} \quad (20)$$

The Jacobi matrix has a following form

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_{ss} & \left(\frac{\partial f}{\partial \delta}\right)_{ss} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial E}\right)_{ss} & \left(\frac{\partial g}{\partial \delta}\right)_{ss} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{C_d AR_s} & -\left(\frac{nFD_{ox}c_{ox}^0}{C_d \delta^2}\right)_{ss} \\ -2\left(\frac{dv}{dE}\right)_{ss} & -\left(\frac{2D_{ox}}{\delta^2}\right)_{ss} \end{bmatrix} \quad (21)$$

with the trace and the determinant given by the following formulas, respectively:

$$\text{Tr} = \left[ \frac{-1}{C_d AR_s} - \left(\frac{2D_{ox}}{\delta^2}\right)_{ss} \right] \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \text{Det} &= \left[ \frac{1}{C_d AR_s} \right] \left[ \frac{2D_{ox}}{\delta^2} \right]_{ss} - 2 \left( \frac{nFD_{ox}c_{ox}^0}{C_d \delta^2} \right)_{ss} \left( \frac{dv}{dE} \right)_{ss} \\ &= \left[ \frac{1}{R_s} + \left( \frac{dI}{dE} \right)_{ss} \right] \left[ \frac{2D_{ox}}{C_d A \delta^2} \right]_{ss} \end{aligned} \quad (23)$$

The saddle node bifurcation occurs for  $\text{Det}(\mathbf{J}) = 0$ , while the Hopf bifurcation requires that the following conditions:  $\text{Tr}(\mathbf{J}) = 0$  with  $\text{Det}(\mathbf{J}) > 0$  are met. From Eq. (22) it follows that in terms of our simple model the condition  $\text{Tr}(\mathbf{J}) = 0$  is never met in this case, and thus the oscillations originating through the Hopf bifurcation are not possible. In fact, in the experiment we did not observe the well-established oscillatory regime under constant external voltage  $U$ , but only chaotic, small amplitude fluctuations of the current, associated with the irregular convective motion of the bottom mercury electrode. In turn, the condition  $\text{Det}(\mathbf{J}) = 0$  applied to Eq. (23) leads to the conclusion that it is equivalent to the well-known criterion of the saddle-node bifurcation:  $R_s = -(dE/dI)$  for one-dimensional dynamical system, obtained already for Eq. (17). This seems understandable if the system does not exhibit the whole spectrum of (linearized) dynamics possible of the 2D system, but only bistability.

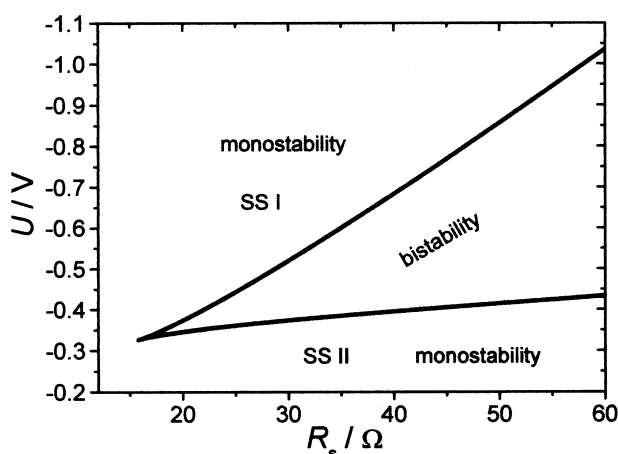


Fig. 5. Bifurcation diagram of Eqs. (18) and (19) showing the points of saddle-node bifurcations for the range of  $(U, R_s)$  parameters, used in our experiments.

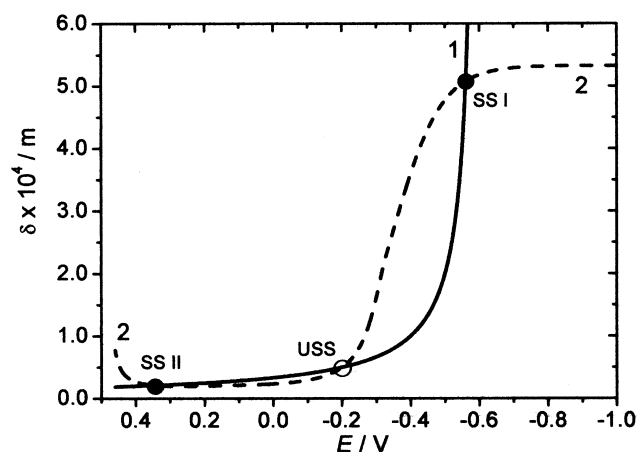


Fig. 6. Nullclines of Eqs. (12) and (15), corresponding to Eq. (24) (curve 1) and (25) (curve 2) for  $U = -0.6$  V and  $R_s = 50$  Ω (bistable regime). Filled circles denote the stable steady-states (SS I, SS II), while the hollow circle—the unstable steady-state (USS).

The corresponding bifurcation diagram in the  $(U, R_s)$  coordinates, composed of lines corresponding to the saddle-node bifurcations, is shown in Fig. 5. In turn, Fig. 6 shows the exemplary nullclines of the system, defined by  $dE/dt = 0$  and  $d\delta/dt = 0$  conditions, applied to Eqs. (12) and (15), respectively:

$$\text{Nullcline 1 : } \delta_1(E) = \frac{nFAD_{ox}c_{ox}^0 R_s}{E - U} \quad (24)$$

This equation yields positive values of  $\delta$  only for  $E > U$  which condition is always met due to the relationship:  $E = U - IR_s$ .

Equation for nullcline 2 is a rearranged Eq. (10), combined with Eq. (11):

$$\delta_2(E) = \frac{D_{ox}}{v_{ss}(E)} = -\frac{nFAD_{ox}c_{ox}^0}{I_{f,ss}(E)} \quad (25)$$

It is further useful to compare Figs. 5 and 6 with the diagrams of steady states obtained from the steady-state  $I-E$  dependence (Eq. (16)) shifted along the potential axis for the corresponding  $IR_s$  ohmic drops. Fig. 7 shows such courses for three exemplary serial resistances  $R_s$ . One should note that the regions of bistabilities manifesting themselves on these diagrams correspond well to the regions predicted by the bifurcation diagram from Fig. 5. Furthermore, the potentials  $E$  corresponding (after subtracting  $IR_s$  from the voltage  $U$ ) to the particular stable and unstable states for  $R_s = 50$  Ω are also concordant with those indicated by the nullcline plots in Fig. 6. These concordances confirm the validity of the whole analysis related to the bistable behavior.

## 5. Summary and final remarks

Our model which explains the occurrence of bistability in the Hg(II) electroreduction on Hg electrode, coupled with the potential-dependent convection, is of course very simple. It does not take into account the eventual nonlinear



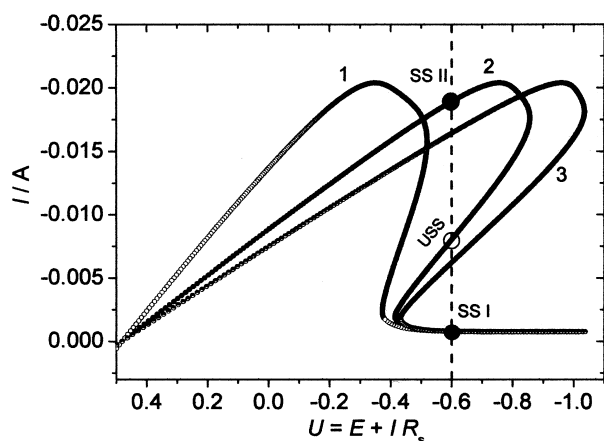


Fig. 7. The  $I$ – $U$  shape obtained from the theoretical  $I$ – $E$  dependence Eq. (16) through the shift of the fitted curve from Fig. 2 along the potential axis for the  $IR_s$  ohmic drops, for three exemplary  $R_s =$  (1) 30  $\Omega$ , (2) 50  $\Omega$  and (3) 60  $\Omega$ . For  $R_s = 50 \Omega$ , the vertical dashed line corresponding to  $U = -0.6$  V intersects two stable: (SS I, SS II,  $\bullet$ ) and one unstable (USS,  $\circ$ ) steady-states, the parameters of which (after recalculation of  $U$  back into  $E$ 's for the three indicated currents  $I$ ) appear concordant with the  $E$  values for three intersection points of nullclines in Fig. 6.

bifurcations. It also does not reflect certain inherent hysteresis of the convection onset and decay upon cyclic potential changes. Furthermore, it neglects such details as the inhomogeneity of convection velocity and thus of the thickness of the diffusion layer at the electrode surface, as well as of the variations of the electrode surface area associated with the surface tension changes. All these details are included in the single, average values of such quantities like convection velocity, the Nernst layer thickness, the Faradaic current and the electrode potential. However, our model shows, how to describe the “core” of the system which exhibits dynamic instabilities due to NNDR region caused by convection and predicts the bistability, according to our earlier experimental studies. In non-mathematical terms, our model does not exhibit oscillations, in spite of the NNDR region, since the electrode potential is not the autocatalytic variable. Such a case was discussed earlier e.g. by Koper and Sluyters [6].

This model can be further developed into a more complicated representation of our experimental system. For example, the  $v(E)$  dependence in Eq. (15) may include certain hysteresis of the velocity of convection observed in the experiment, as a function of the cyclically changing electrode potential, also in the absence of significant ohmic drops. Furthermore, one can search for such complications of the electrode mechanism which would cause the Hopf bifurcation. These and other factors can be considered in further analysis.

## Appendix A. Dimensionless variables

Our model involved real variables and parameters, in order to show clearly the correspondence between the experimental and the model characteristics of the electrochemical process under study. For a more general representation of our dynamical system it is useful to define the following dimensionless variables:

$$\text{Electrode potential : } e = \frac{nF}{RT} E$$

$$\text{external voltage : } u = \frac{nF}{RT} U;$$

$$\text{convection velocity : } \varphi = \frac{\sqrt{A}}{D_{\text{ox}}} v$$

$$\text{Nernst layer thickness : } \Delta = \frac{\delta}{\sqrt{A}};$$

$$\text{time : } \tau = \frac{2D_{\text{ox}}}{A} t.$$

Eqs. (12) and (15) attain then the corresponding dimensionless forms:

$$\varepsilon \frac{de}{d\tau} = \frac{u - e}{\rho} + \frac{1}{\Delta}$$

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = \frac{1}{\Delta} - \varphi$$

with  $\varepsilon$  and  $\rho$  dimensionless parameters proportional to the double layer capacitance per unit area  $C_d$  and the serial resistance  $R_s$ , respectively:

$$\varepsilon = \frac{2RTC_d}{n^2 F^2 \sqrt{A} c_{\text{ox}}^0}$$

$$\rho = \frac{n^2 F^2 \sqrt{A} c_{\text{ox}}^0 D_{\text{ox}} R_s}{RT}$$

## References

- [1] M.T. Gorzkowski, R. Jurczakowski, M. Orlik, J. Electroanal. Chem. 615 (2008) 135–144.
- [2] R. Aogaki, K. Kitazawa, K. Fueki, T. Mukaibo, Electrochim. Acta 23 (1978) 867–874.
- [3] M.T.M. Koper, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 303 (1991) 73–94.
- [4] M.T.M. Koper, Electrochim. Acta 37 (1992) 1771–1778.
- [5] P.K. Wrona, Z. Galus, in: A.J. Bard (Ed.), Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol. IX, Part A, Marcel Dekker, New York–Basel, 1982, pp. 1–227.
- [6] M.T.M. Koper, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 371 (1994) 149–159.

# Electrochemical oscillations and bistability during anodic dissolution of vanadium electrode in acidic media—part I. Experiment

Maciej T. Gorzkowski · Aleksandra Wesółowska ·  
Rafał Jurczakowski · Paweł Ślepski ·  
Kazimierz Darowicki · Marek Orlik

Received: 31 March 2011 / Revised: 21 May 2011 / Accepted: 7 June 2011 / Published online: 18 June 2011  
© The Author(s) 2011. This article is published with open access at Springerlink.com

**Abstract** Dynamic instabilities, current oscillations and bistability observed during anodic dissolution of both stationary and rotating disk vanadium electrode in acidic phosphoric media, were reported using both dc and ac techniques. The effect of various experimental conditions, concentration of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , temperature, disk rotation rate, and external resistance, was analyzed. Systematic studies allowed the construction of bifurcation diagrams, showing the regions of oscillations and bistability, including the complex behaviors like coexistence of both dynamic regimes. Analogous comparative measurements and analyses were performed for other media—sulfuric, nitric, perchloric, and trifluoroacetic acids—also indicating complex dynamic behaviors. These complexities arise not only due to the difficulties with the precise identification of the composition of the passive layer in every acid but are also due to relatively fast dissolution of V electrode, even in the presence of passive layer, which causes permanent drift of the system's characteristics. Due to these experimental difficulties, theoretical modeling seems to be an appropriate method to analyze the essential nonlinear dynamic properties of the studied system.

**Keywords** Oscillations · Bistability · Vanadium electrodisolution · Negative resistance · Passivation

## Introduction

Nonlinear dynamic instabilities, including oscillatory and bistable behavior, remain the subject of intensive studies in both homogeneous [1] and heterogeneous systems [2–4]. Concerning the latter ones, the oscillatory dissolution of solid electrodes was reported as early as in 1828 by Fechner [5]. Since that time, oscillatory phenomena were found for many electrodisolution reactions of solid electrodes. The electrodisolution of iron in various media (mainly aqueous  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) was studied most intensively, both experimentally and theoretically (cf. e.g., [6–16]). Other thoroughly studied oscillatory electrodisolution systems include, among others, copper in phosphoric acid [17–21], copper in chloride media [22, 23], and nickel in sulfuric acid [24, 25]. While early studies involved classical electrochemical characteristics of those processes, the more recent ones also include the analysis of these phenomena in terms of standard techniques of nonlinear dynamics. Accordingly, the theories of instabilities in such systems, exhibiting transition between the active and the passive states of solid electrodes, evolved from the description of the chemical processes at the electrode/electrolyte interface (cf. e.g., [6]) to the models that define the characteristics of the entire electric circuit responsible for the onset of the oscillations [26], including the cooperation between the negative polarization resistance of the charge-transfer process and the ohmic potential drops. Such models cannot always explain all the dynamic features of the system, but in the case of electrodisolution processes it is quite understand-

M. T. Gorzkowski · A. Wesółowska · R. Jurczakowski ·  
M. Orlik (✉)  
Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Faculty of Chemistry,  
University of Warsaw,  
ul. Pasteura 1,  
02-093 Warsaw, Poland  
e-mail: morlik@chem.uw.edu.pl

P. Ślepski · K. Darowicki  
Chemical Faculty, Gdansk University of Technology,  
ul. Narutowicza 11/12,  
80-233 Gdańsk, Poland

able; contrary to processes occurring at mercury electrodes, the composition of the passive or porous layers formed at the solid electrode surface is usually so complex that it is very difficult, if not impossible, to describe precisely the state of the electrode/electrolyte interface, which therefore is represented by its simplified structure in the model.

A survey of literature shows that oscillatory electro-dissolution of vanadium electrodes so far attracted relatively little attention of the researchers. The papers, only recently published, reported the oscillations of the vanadium oxidation current in phosphate media [27, 28] as a phenomenon that rather unexpectedly occurred during the research oriented on the preparative electrosynthesis of phosphate–vanadium compounds. At the potentials positive enough for the onset of the oscillations, it was reported the formation, on the electrode surface, of green precipitate, being a hydrated salt of V(IV) and V(V) of an empirical formula  $\text{H}_{0.2}\text{VOPO}_4 \times 2.33 \text{ H}_2\text{O}$  [27].

In view of these findings, it seems justified to undertake the first systematic studies of the dynamic instabilities associated with vanadium dissolution in various media. In this paper, we describe experimental studies of this process occurring in the phosphoric acid medium (for which oscillations were first reported [27, 28]) and, for comparison, also for other acids: nitric, sulfuric, perchloric, and trifluoroacetic. In the next part of the work, we present the numerical model that enabled us to reproduce basic scenarios of dynamical instabilities in the studied system.

## Experimental

All electrochemical measurements were carried out in a conventional three-electrode cell. Various constructions of the working electrode, made from 99.7% vanadium (Sigma-Aldrich) were used. For the measurements with the stationary vanadium electrode, the V wire (1 mm in diameter) was immersed into the electrolyte solution into the depth of 1 mm in order to form the convex meniscus of the fluid, ensuring its constant and reproducible contact with the electrode. For the measurements with rotating disk electrode (mod. 636, ser. 01103, manufactured by Pine Instrument Company, USA), either the vanadium rod (with a diameter of 2.7 or 6.0 mm) or the vanadium wire (1 mm diameter) was used. Prior to the experiment, vanadium surface was polished in a series of wet sandings, with the grit size ranging from 400 to 2,500, followed by rinsing of the electrode with triply distilled water, additionally deionized using Millipore filter. As the counter-electrode, either the platinum or vanadium wire was used. As the reference electrode, either the saturated calomel electrode (SCE) or the mercury–mercury(I) sulfate electrode (connected to the studied solution with a salt bridge with

a glass frit) was used. Potentiodynamic and potentiostatic chronoamperometric experiments were made with the CHI 660b workstation (CH Instruments, Inc., USA).

The dynamic electrochemical impedance measurements were performed using a home-made setup assembled at the Department of Electrochemistry, Corrosion and Materials Engineering of Gdańsk University of Technology (Poland). National Instruments Ltd. PCI-6120 digital–analog card was used for both ac signal generation and measurements of the voltage and current response. A KGLstat v. 2.1 potentiostat was used as a current–voltage converter. The perturbation signal was a package of the voltage sinusoids of a frequency within the range of 140 kHz to 7 Hz. The sampling frequency was 400 kHz and the width of the analyzing window was equal to 10 ms. All measurements were carried out in a thermostated electrochemical cell, with the temperature of external water jacket controlled by the ultrathermostat MLW type MK70.

The solutions of acids were prepared using p.a. 85% phosphoric acid (Chempur), p.a. 95% sulfuric(VI) acid (Chempur), p.a. 65% nitric acid (POCh), p.a. 70% perchloric acid (POCh), 99.2% trifluoroacetic acid (Reachim), p.a. 100% acetic acid (POCh), and p.a. 36% hydrochloric acid (Chempur). Triply distilled water deionized using Millipore filter was used for preparing these solutions. The samples had not been deaerated since dissolved oxygen did not undergo electrode processes within the studied potential range and thus did not interfere with the vanadium electrooxidation.

The SEM images were taken with a LEO 435 VP microscope (Germany), controlled by the manufacturer commercial software via a PC.

## Results and discussion

Preliminary experiments have indicated that for the phosphoric acid concentrations ensuring the onset of oscillations (ca.  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), the vanadium electrode never underwent so strong passivation, as for example the iron electrode in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or Cu in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Therefore, the electrooxidation current density of vanadium, even at its minimum, was for at least several orders of magnitude higher than for Cu/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  under similar conditions. In consequence, the vanadium wire or rod was dissolving relatively quickly. This made the long-time measurements difficult because even during short-time measurements, the current exhibited certain undesirable drift both beyond and inside the region of the dynamical instabilities. Furthermore, in the case of vanadium wire embedded in Teflon case, it was necessary to remove occasionally the layer of Teflon in order to restore the contact of deeply etched electrode with the  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solution. For all these reasons, the experimental

possibilities of the precise analysis of the dynamic instabilities in the system studied were limited, as all the regimes were rather quasi-steady state, even if rotating disk vanadium electrode was used. Stronger passivation was observed only for relatively high  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrations (from 6 M to 15 M), but the oscillations were then completely suppressed.

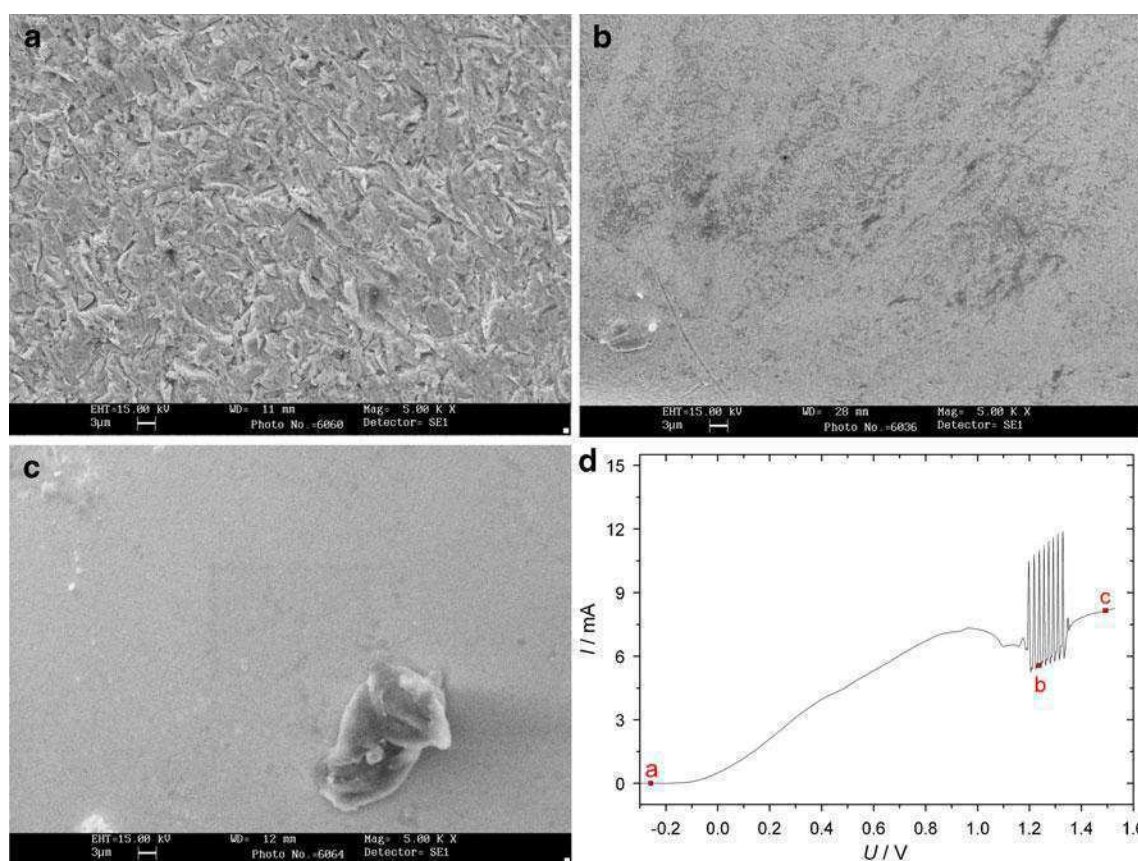
Microscopic images, made under ex situ conditions immediately after emerging the electrode from the solution, have shown that the dissolution of vanadium was accompanied with a gradual decrease in the roughness of the surface (Fig. 1). These images will justify the moderate value of the surface roughness factor of the electrode, assumed by us further in the construction of the numerical model reproducing the oscillations (see part II).

Oscillations at the stationary vanadium electrode in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  medium

Preliminary experiments involving the vanadium wire, contacting the meniscus of the 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  electrolyte, confirmed the typical sequence of phenomena, observed under potentiodynamic conditions: with increasing positive

potential, the anodic current of vanadium dissolution increased up to a maximum value, followed by the decrease in current and the onset of oscillations on the  $I$ – $E$  dependence with negative slope, i.e., to the region of a negative differential resistance (NDR), more precisely N-NDR, meaning the shape of the  $I$ – $E$  curve resembles the letter N. These oscillations persisted at more positive potentials also when the current started to increase again, but eventually they ceased. Repeating this potentiodynamic experiment also shows the permanent drift of the system's characteristics as a function of time (Fig. 2).

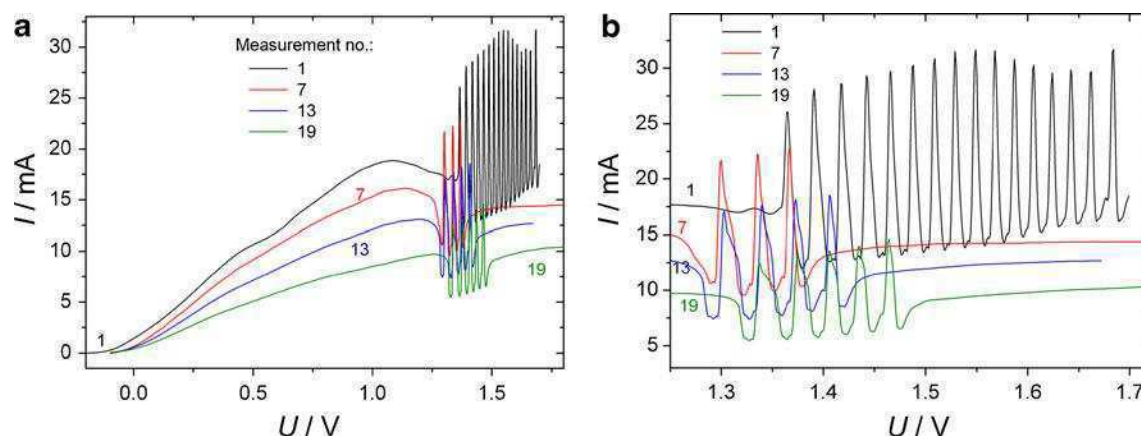
Based on earlier studies of Albahadily and Schell [19–21] for the  $\text{Cu}/\text{H}_3\text{PO}_4$  system, one could expect that the decrease in temperature (to  $-17^\circ\text{C}$ ), causing the increase of the fluid viscosity, will result in prolonged lifetime and better reproducibility of the oscillations also for the  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$  system. Our experiments have shown that for temperatures ranging from  $36^\circ\text{C}$  to  $0^\circ\text{C}$ , the tendency to enhance the lifetime of the oscillations was indeed observed (Fig. 3a–c), with the birth of these oscillations starting from the small amplitude ones, suggesting the supercritical Hopf bifurcation. Surprisingly, the decrease of temperature to  $-6^\circ\text{C}$  caused a more complex dynamic behavior in which



**Fig. 1** a–c SEM images showing variation of the roughness of the surface of vanadium electrode prior to the measurement (a), after electrodissoolution experiment stopped inside the oscillation region (b),

and after completion of a full, single linear potential scan (c); the corresponding potentials and associated dynamic regimes are indicated in the enclosed  $I$ – $U$  dependence (d)



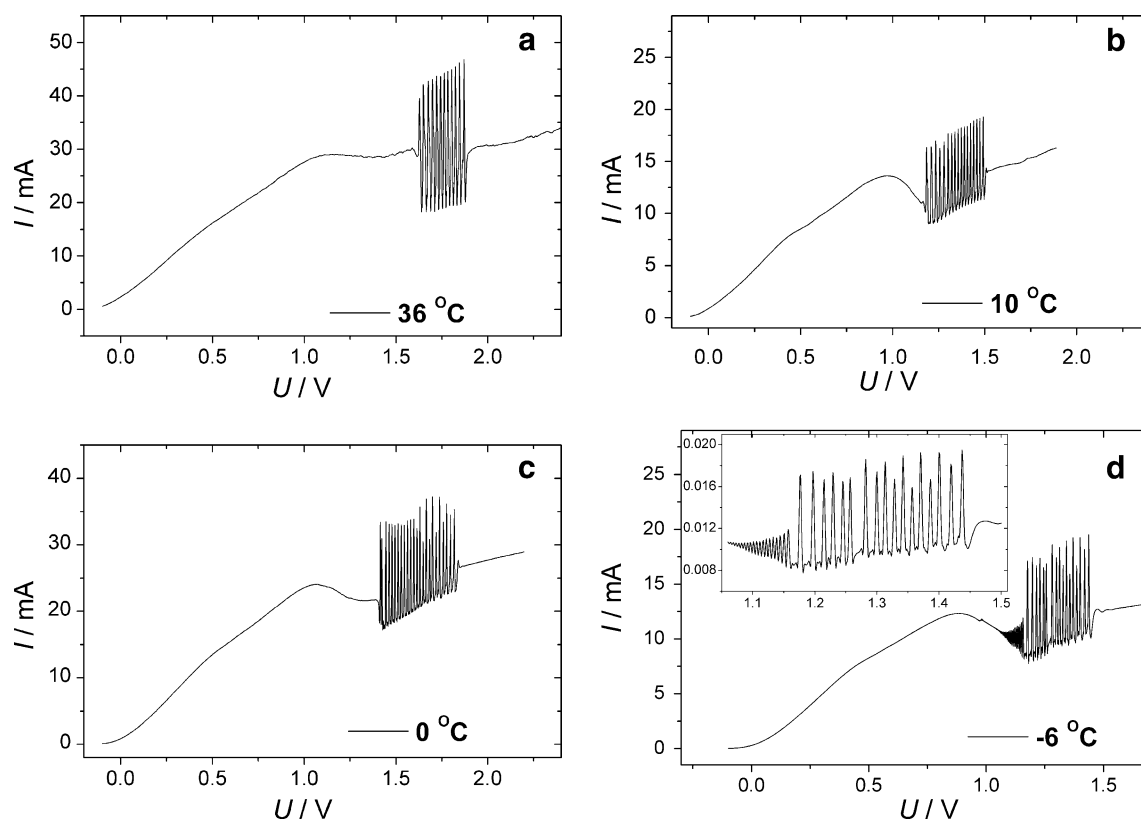


**Fig. 2** **a** Typical potentiodynamic ( $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ )  $I$ - $U$  curves recorded for the sequence of anodic polarizations of the stationary vanadium electrode ( $\phi=1 \text{ mm}$ ) in  $2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  ( $T=23^\circ\text{C}$ ). **b** Enlarged

part of **(a)**, revealing the shape of the oscillations.  $U$  means the externally applied voltage (vs. the  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  electrode), not corrected for the ohmic potential drop in the solution

prolonged gradual increase of the oscillation amplitude occurred with slowly increasing voltage  $U$  and was further followed by the sequence of small- and high-amplitude oscillations, suggesting the occurrence of period-doubling bifurcation (Fig. 3d). Following the small amplitude oscillations, the significant sudden increase of their amplitude (resembling the so-called canard explosion) and certain elongation of its period are observed for a certain

range of  $U$ . Eventually high amplitude oscillations decay rather abruptly, similarly as e.g. in the case of potentiodynamic ( $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ ) Ni electrodisolution in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  [25], when the homoclinic (saddle-loop) bifurcation [29] occurs. However, this bifurcation manifests itself also through the increasing period of oscillations upon approaching the bifurcation point, which dependence we did not clearly notice in our numerous experiments, perhaps



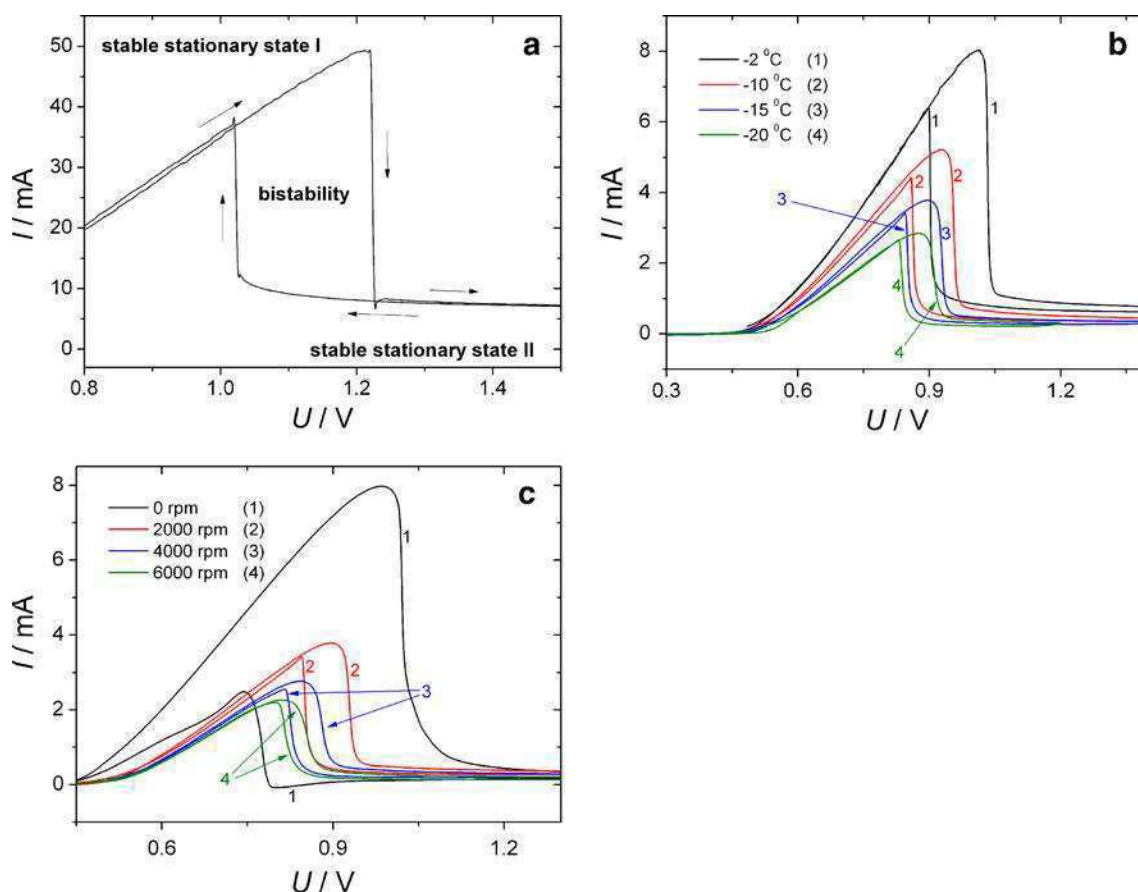
**Fig. 3** Potentiodynamic ( $v=10 \text{ mV s}^{-1}$ )  $I$ - $U$  curves of the anodic dissolution of stationary vanadium electrode ( $\phi=1 \text{ mm}$ ) in  $2 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  at different temperatures: **a**  $T=36^\circ\text{C}$ , **b**  $T=10^\circ\text{C}$ , **c**  $T=0^\circ\text{C}$ , and **d**  $T=-6^\circ\text{C}$

due to permanent drift of the system's characteristics. In consequence, we cannot ascribe the decay of oscillations unambiguously to this type of bifurcation. In conclusion, for the V/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> system, contrary to Cu/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, there is an optimum, intermediate temperature range for which oscillations are relatively simple, presumably due to different kinetics of formation and structural properties of the solid phase(s) that in both cases form at the electrode surface and undergo dissolution.

#### Oscillations and bistability at the rotating disk vanadium electrode in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> medium

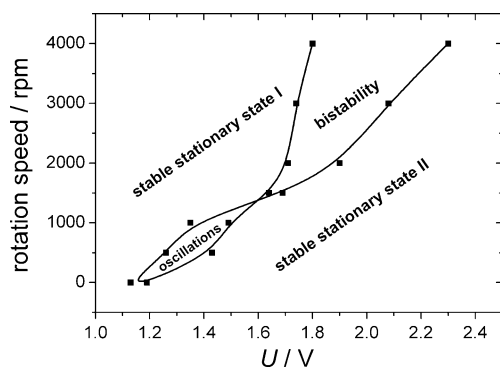
Stabilization of hydrodynamic conditions for the vanadium electrodisolution, achieved for the rotating vanadium disk electrode, allowed us to approach the steady-state regimes closer than for the stationary electrodes. For experimental conditions, similar to those for the stationary vanadium electrode, we observed sustained oscillations exhibiting, however, also certain drift in their characteristics. More important was the

possibility to record the bistable behavior. As mentioned above, based on earlier literature results [28] at relatively high concentrations of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, the oscillations could not be observed, presumably due to more advanced formation and stabilization of solid precipitate on the electrode surface. However, just under such conditions, even for 14.7 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> we discovered the bistability in the electrodisolution of vanadium (Fig. 4a). In turn, Fig. 4b and c shows the effect of temperature and of disk rotation rate, respectively, on the region of this bistability. For lower concentrations of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, with increasing disk rotation rate, we observed transition between the oscillations and bistability, according to the experimental stability diagram shown in Fig. 5. This diagram was constructed based on the potentiodynamic experiments ( $\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$ ), but similar results were obtained for the potentiostatic ( $U=\text{const}$ ) studies. The shape of this stability diagram is typical for the systems in which the region of a negative differential resistance attains a shape of N letter, i.e., for the N-NDR oscillators studied under potentiostatic conditions.



**Fig. 4** **a** Bistability in the anodic dissolution of the rotating vanadium disk electrode ( $\phi=6 \text{ mm}$ ; 3,000 rpm) in 14.7 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $T=23^\circ\text{C}$ ;  $\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$ ). **b** Effect of temperature on the bistable region. **c** Effect of

disk rotation rate on the bistable region ( $T=-15^\circ\text{C}$ ,  $\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$ ). Note that the variations of current are caused also by the continuous change of the effective surface area of the electrode (surface roughness)



**Fig. 5** Stability diagram for the anodic dissolution of the rotating vanadium disk electrode in 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at  $T=0\text{ }^\circ\text{C}$

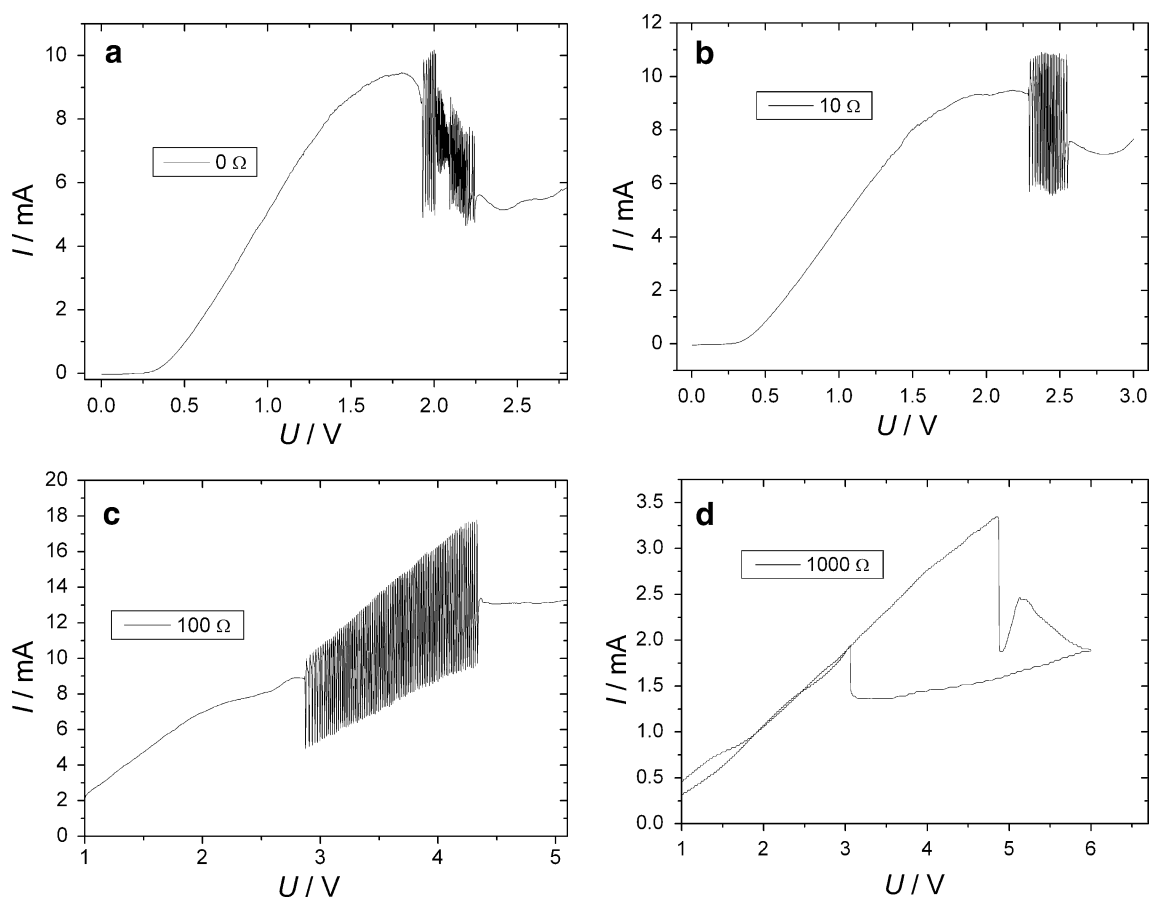
#### Effect of external serial resistance

The dynamic phenomena described above were reported under potentiostatic ( $U=\text{const}$ ) conditions without external resistor in the circuit. One may suppose that, as for other NDR systems, the ohmic potential drops participate in the coupling leading to bistability and oscillations, but the own resistance of the electrochemical system is sufficient to meet the conditions for the loss of stability. In order to

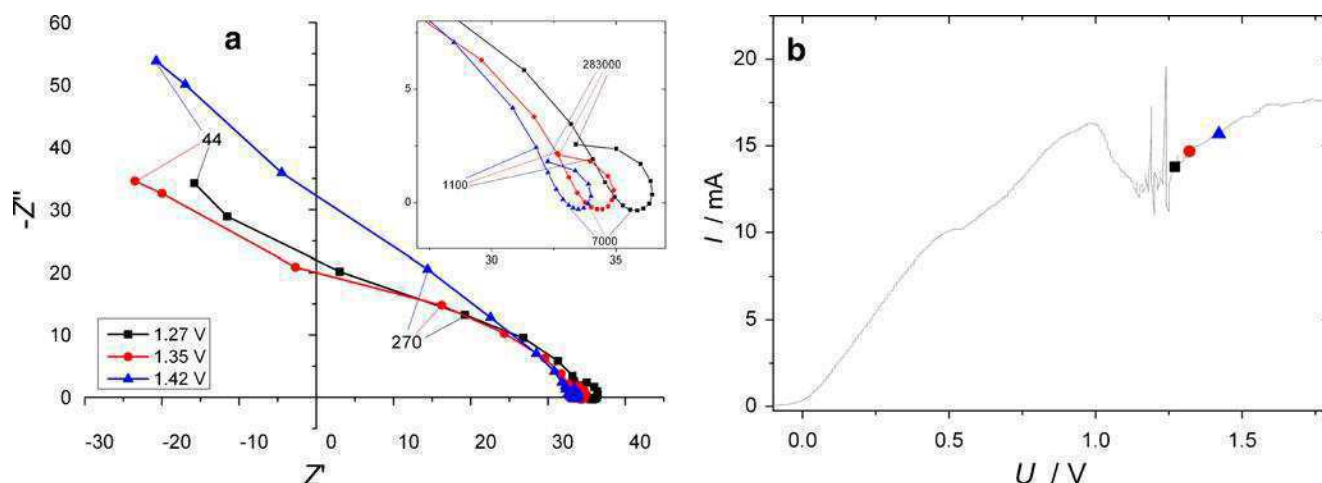
establish more evidently the role of ohmic drops, we performed the series of experiments in which the additional, adjustable serial resistance was inserted in the circuit of the working electrode. The composition of the solution (2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) and the rotation rate of the vanadium disk electrode (2,000 rpm) remained unchanged while the resistance  $R_s$  was increased. For the applied vanadium disk ( $\phi=1\text{ mm}$ ) embedded in Teflon casing, with scan rate  $v=10\text{ mV s}^{-1}$  and solution temperature  $T=22\text{ }^\circ\text{C}$ , the general tendencies were the following: for relatively low  $R_s$ , of the order of  $100\text{ }\Omega$ , the oscillatory region exhibited shifting to more anodic voltages, with simultaneous widening of the range of  $U$  in which it occurred; for relatively high  $R_s$  (1–5  $\text{k}\Omega$ ), only bistability was observed (Fig. 6). This tendency, analogous to those observed for other N-NDR oscillators, confirms the role of ohmic potential drops in the dynamic instabilities of the  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$  system.

#### Impedance characteristics of the $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$ system

At present stage of understanding of the electrochemical oscillators, it is clear that impedance measurements can be a source of valuable information on the detailed mechanism



**Fig. 6** Effect of added serial resistance (indicated in the figures) on the  $I$ – $U$  potentiodynamic curves of the electrodisolution of vanadium electrode ( $\phi=1\text{ mm}/\text{Teflon}$ ; 2,000 rpm) in a  $2\text{ mol dm}^{-3}\text{ H}_3\text{PO}_4$  solution ( $T=22\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v=10\text{ mV s}^{-1}$ )

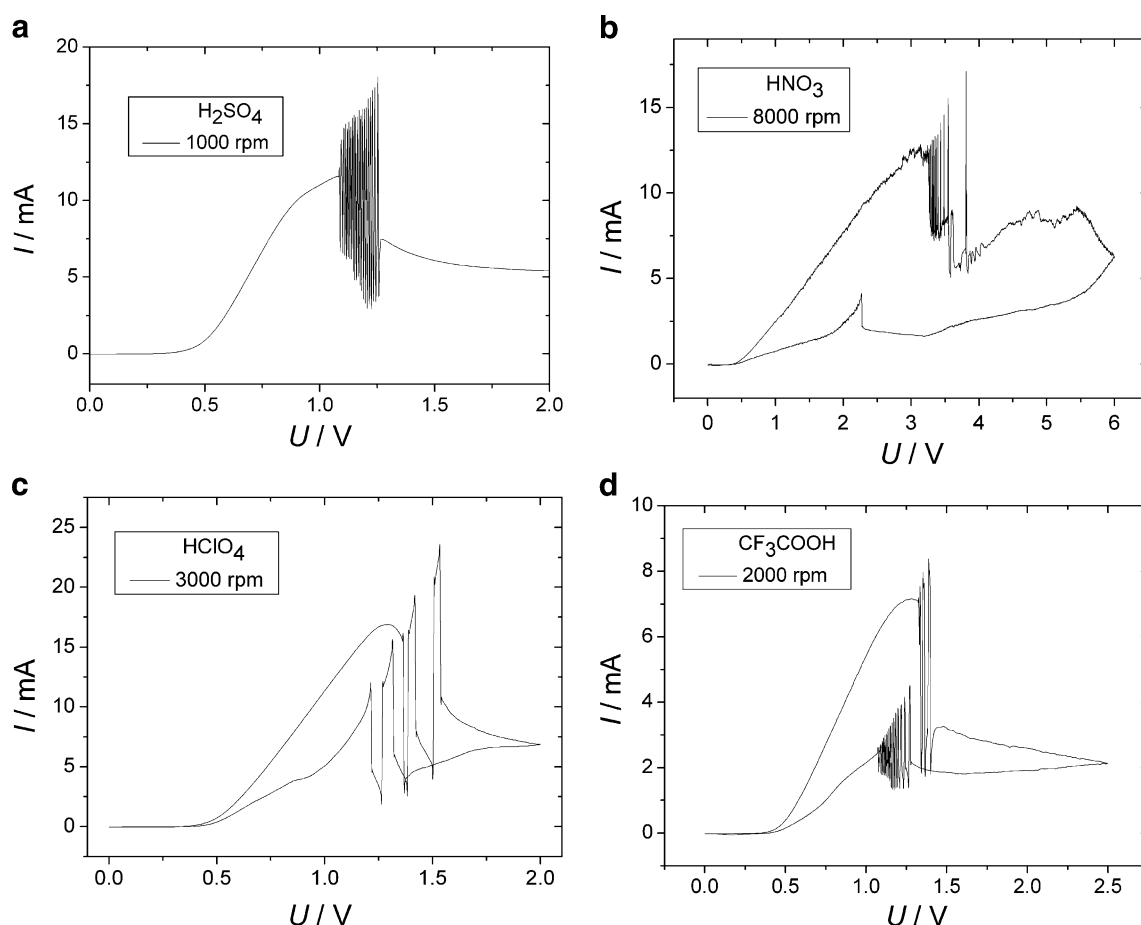


**Fig. 7** **a** Impedance spectra (Nyquist plots) of the electrodisolution of vanadium in 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , compared with **b** potentiodynamic  $I$ - $U$  response recorded simultaneously for the same sample. For the indicated three voltages, the slope of the dc  $I$ - $U$  curve is positive, while the

Nyquist spectra enter the region of the negative real impedance, thus suggesting the existence of the hidden negative impedance under dc conditions. The voltage is expressed vs. the saturated calomel electrode. In (a), ac angular frequencies ( $\omega$ ,  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) are shown

of the oscillations and even allow to place the studied system in the respective group, following, e.g., the

classification suggested by Strasser et al. [30]. However, for the  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$  system, the characteristics of which



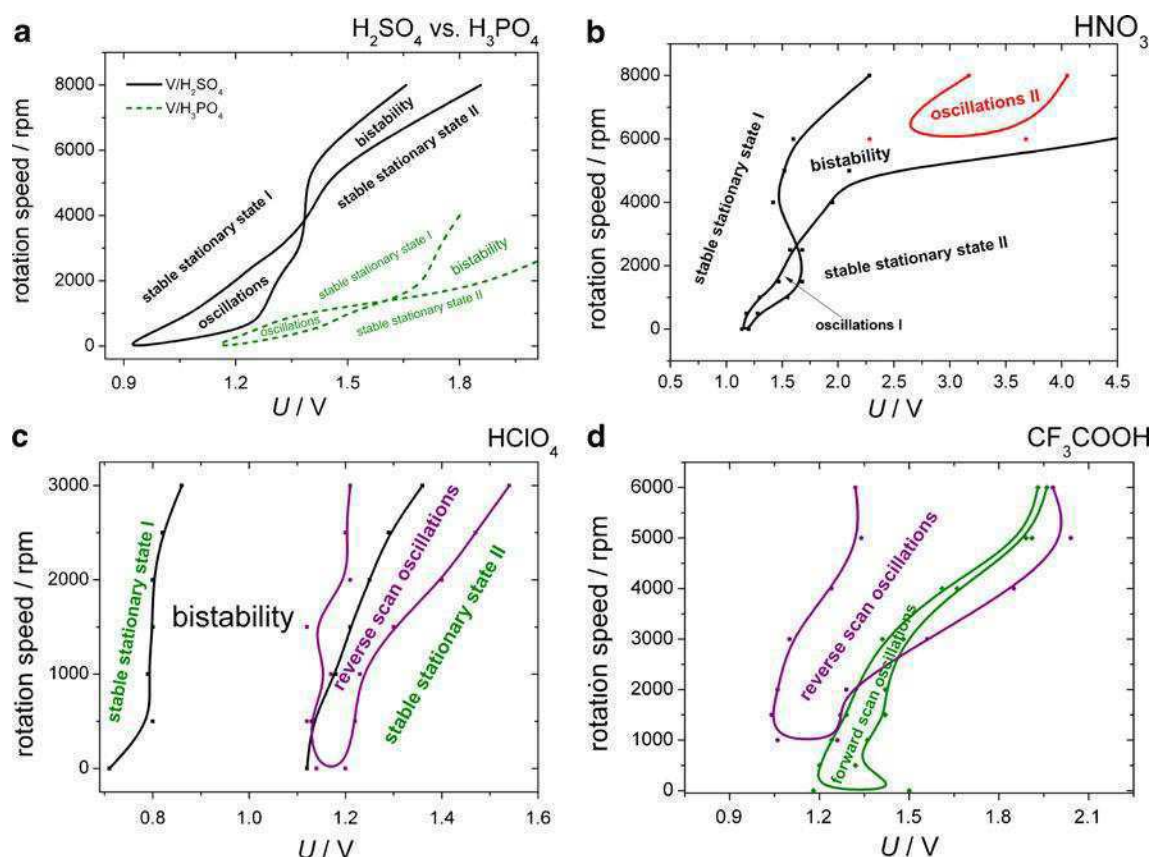
**Fig. 8** Exemplary voltammetric curves of electrodisolution of rotating vanadium electrode (1-mm-diameter vanadium wire, embedded in Teflon) in various acidic media. Temperature  $T=0^\circ\text{C}$ , scan rate

$\nu=10\text{ mV s}^{-1}$ . Rotation speed and type of acid are shown in the insets, in the respective figures. Concentration of every acid equals to  $2\text{ mol dm}^{-3}$ , except for  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ( $0.5\text{ mol dm}^{-3}$ )

undergo permanent drift due to rather high rate of vanadium dissolution, even in the region of (partial) passivation, typical impedance measurements supply data of limited reliability. Therefore, we used the novel technique introduced and developed by the group of Darowicki et al. [31–34] in which the impedance spectrum can be collected also for the non-steady state, i.e., in this case drifting, but non-oscillatory state. The essential principle of the method is the following: applied potential is modified with perturbation signal, which is a package of sinusoidal voltage signals with amplitude equal for all components but different frequencies and phase angles. A comparison between decomposed current and voltage signal allows one to calculate the instantaneous impedance, in the appropriately chosen Gaussian window of time, using the short-time Fourier transform.

In Fig. 7, we present the collection of impedance spectra recorded for the V/2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  system, in the absence of external resistance, for three voltages  $U$  (1.27 V, 1.35 V, and 1.42 V), compared with the potentiodynamic  $I$ - $U$  curve, obtained simultaneously for the same sample, so the ohmic potential drop in the solution was the same in both cases. The comparison presented in Fig. 7 shows that the vanadium electrodisolution has even more complex char-

acteristics than it could be supposed only from dc measurements: the impedance spectra enter the region of negative real impedance at the potentials where the  $I$ - $E$  slope of the dc dependence (zero frequency) at the same voltage is positive. This immediately suggests the presence of a hidden negative resistance under dc conditions for the studied sample. However, it does not mean that the system studied by us can be unambiguously classified as the HN-NDR (Hidden N-NDR) type oscillator in which, according to idea developed originally by Koper and Sluyters [35], the negative impedance is caused by the relatively fast process that under dc conditions is masked (hidden) by the slower process of a positive impedance. This is because the following problems have to be taken into account. First, the spectrum does not reveal the whole shape expected for such a case, i.e., the loop beginning and ending with the positive real impedance, for both zero and infinite frequencies, with the negative real impedance manifesting itself only for its intermediate regions. This is because of unsuccessful attempts to measure the impedance for ac frequencies lower than those indicated in Fig. 7. Second, if the electrochemical dynamical system belongs to the HN-NDR class, the oscillatory behavior should be observed also under galvanostatic conditions. However, our numer-



**Fig. 9** Bifurcation diagrams of electrodisolution of vanadium electrode in various acidic media, for the experimental conditions specified in the caption to Fig. 8



ous efforts to record such dynamics under polarization with anodic current resulted only in the shift of the vanadium electrode potential to very positive values, at which the electrode surface was irreversibly blocked by the solid products of its dissolution. Third, the bifurcation diagram shown in Fig. 5 has a shape typical for the N-NDR and not for the HN-NDR oscillator, the latter one predicting oscillations also for increasing serial resistance (cf. e.g., figure 19 in [4]). Nevertheless, we do not exclude completely the formation of the HN-NDR system since we found the  $I$ - $E$  characteristics of  $V/H_3PO_4$  system quite sensitive to various factors. It is apparently not possible to prepare two samples and make measurements under practically identical conditions. Thus, in some experiments, the N-NDR region may not be hidden while in other ones partly hidden by the anodic current increasing at more positive potentials. This only reveals the complexity and serious electrochemical instability of the  $V/H_3PO_4$  system.

#### Comparative studies of vanadium electrodisolution in other acidic media

Since the characteristics of the dynamic instabilities in the vanadium electrodisolution process should depend, among others, on the solubility and structural properties of the passive layer formed during the anodization, including its eventual pitting corrosion, it seems reasonable to study the effect of replacing the phosphoric acid with several other acids. For this comparison, we selected the nitric, sulfuric, perchloric, and trifluoroacetic acids.

Figure 8 shows the exemplary dynamic instabilities recorded for these acidic media, using the rotating vanadium disk electrode, while Fig. 9 collects the corresponding stability diagrams. Other conditions are specified in the caption to particular figure. This comparison shows similar shape of the bifurcation diagrams for the  $V/H_3PO_4$  and  $V/H_2SO_4$  systems (Fig. 9a), although in the latter case the entire diagram is shifted towards lower voltages and higher rotation speeds, presumably due to the different solution resistance. Also,  $V/H_2SO_4$  appears to be a simpler dynamical system as the oscillations occur only within the N-NDR region of the  $I$ - $U$  dependence and do not enter the positive  $I$ - $U$  slope. In turn,  $V/HNO_3$  system (Fig. 9b) produces irregular and highly irreproducible dynamic instabilities, observed also at very positive potentials. The specific feature of this system is, however, the occurrence of oscillations inside the region of bistability (i.e., the hysteresis involves either the steady-state or oscillatory regime). The borders of dynamic behaviors around  $U$ =ca. 1.5 V are drawn out due to high irreproducibility of the dynamic behaviors in this region.

The next studied system,  $V/HClO_4$  (Fig. 9c), shows another type of bistability—during the forward scan (in the

anodic direction), only a sudden drop of anodic current at the potential close to 1.2 V was observed, while during the reversed cathodic scan, the oscillations were observed for a wide range of rotation speed. In this case, the current returns to relatively high values only at  $U$  of ca. 0.8 V.

Finally, the  $V/CF_3COOH$  system (Fig. 9d) shows current oscillations on both forward and reverse scans, but in different range of potentials: in the reverse scan, those oscillations appear with a delay, i.e., at less anodic potentials. Although the causes of this hysteresis are not clear, it is possible that at least one of them is the continuous drift of the system's characteristics (electrode surface state) during the slow scan cyclic voltammetric experiment.

We were not able to find analogous instabilities during electrodisolution of vanadium in hydrochloric acid and in acetic acid. In the first case, this can be ascribed to relatively high solubility of chloride salts of vanadium or to halide attack on vanadium oxide film, causing its fast pitting corrosion. In the latter case, acetic acid, as a weak electrolyte, causes high solution resistance and ensures only low acidity which factors may not create sufficient conditions for the onset of instabilities.

#### Conclusions

To summarize our experimental studies, we conclude that the electrodisolution of vanadium in  $H_3PO_4$  and other acids reveals rather complex dynamics, but the permanent drift of the state of V electrodes makes the clear diagnosis and strict description of all reported dynamic instabilities rather difficult. Such difficulties do not qualify the systems studied as the ones particularly useful for the purposes of testing various mechanisms of electrochemical oscillations. It is also difficult to judge whether any of those systems may constitute a new type of electrochemical oscillator. Nevertheless, their complexity makes them a challenging subject for numerical modelings that should indicate the essential mechanism of oscillations and reproduce, if not all, at least some of the reported instabilities. Such modeling is described in the second part of our paper.

**Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Noncommercial License which permits any noncommercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author(s) and source are credited.

#### References

1. Epstein IR, Pojman JA (1998) An introduction to nonlinear chemical dynamics. Oxford University Press, New York
2. Hudson JL, Tsotsis TT (1994) Chem Eng News 49:1493–1572

3. Koper MTM (1996) Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems. In: Prigogine I, Rice SA (eds) *Advances in chemical physics*, XCIIth edn. Wiley, New York, p 167
4. Krischer K (2003) Nonlinear dynamics in electrochemical systems. In: Kolb DM, Alkire RC (eds) *Advances in electrochemical sciences and engineering*. Wiley, Weinheim, p 89
5. Fechner GT (1828) *Schweigger's J* 53:129–151
6. Franck UF, FitzHugh R (1961) *Z Elektrochem* 65:156–168
7. Epelboin I, Gabrielli C, Keddam M, Lestrate JC, Takenouti H (1972) *J Electrochem Soc* 119:1632–1637
8. Podestà JJ, Piatti RCV, Arvia AJ (1979) *J Electrochem Soc* 126:1363–1367
9. Rush B, Newman J (1995) *J Electrochem Soc* 142:3770–3779
10. Russell P, Newman J (1986) *J Electrochem Soc* 133:59–69
11. Russell P, Newman J (1987) *J Electrochem Soc* 134:1051–1059
12. Russell P, Newman J (1986) *J Electrochem Soc* 133:2093–2097
13. Pearlstein AJ, Johnson JA (1989) *J Electrochem Soc* 136:1290–1299
14. Wang Y, Hudson JL, Jaeger NI (1990) *J Electrochem Soc* 137:485–488
15. Kado T, Kunitomi N (1991) *J Electrochem Soc* 138:3312–3321
16. An H, Chen Sh, Cui H, Yang X (2002) *J Electrochem Soc* 149: B174–B178
17. Glarum SH, Marshall JH (1985) *J Electrochem Soc* 132:2872–2877
18. Glarum SH, Marshall JH (1985) *J Electrochem Soc* 132:2878–2885
19. Albahadily FN, Schell M (1988) *J Chem Phys* 88:4312–4319
20. Albahadily FN, Ringland J, Schell M (1989) *J Chem Phys* 90:813–821
21. Schell M, Albahadily FN (1989) *J Chem Phys* 90:822–828
22. Lee HP, Nobe K, Pearlstein AJ (1985) *J Electrochem Soc* 132:1031–1037
23. Pearlstein AJ, Lee HP, Nobe K (1985) *J Electrochem Soc* 132:2159–2165
24. Lev O, Wolffberg A, Sheintuch M, Pismen LM (1988) *Chem Eng Sci* 43:1339–1353
25. Koper MTM (1998) *J Chem Soc Faraday Trans* 94:1369–1378
26. Koper MTM, Sluyters JH (1993) *J Electroanal Chem* 347:31–48
27. Alonzo V, Darchen A, Le Fur E, Pivan JY (2002) *Electrochem Commun* 4:877–880
28. Alonzo V, Darchen A, Le Fur E, Pivan JY (2006) *Electrochim Acta* 51:1990–1995
29. Strogatz SH (1998) *Nonlinear dynamics and chaos*. Perseus, Reading
30. Strasser P, Eiswirth M, Koper MTM (1999) *J Electroanal Chem* 478:50–66
31. Darowicki K (2000) *J Electroanal Chem* 486:101–105
32. Darowicki K, Orlikowski J, Lentka G (2000) *J Electroanal Chem* 486:106–110
33. Darowicki K, Slepiski P (2004) *Electrochim Acta* 49:763–772
34. Darowicki K, Orlikowski J, Arutunow A (2004) *Electrochim Acta* 49:5069–5078
35. Koper MTM, Sluyters JH (1994) *J Electroanal Chem* 371:149–159

# Electrochemical oscillations and bistability during anodic dissolution of vanadium electrode in acidic media—part II. The model

Maciej T. Gorzkowski · Marek Orlik

Received: 31 March 2011 / Revised: 21 May 2011 / Accepted: 7 June 2011 / Published online: 23 June 2011  
© The Author(s) 2011. This article is published with open access at Springerlink.com

**Abstract** Following our experimental results on the oscillatory and bistable vanadium electrooxidation in phosphoric acid medium (Gorzkowski et al., 2011), we constructed a theoretical model of the  $V/H_3PO_4$  passivation/dissolution system which allowed us to reproduce the basic dynamic instabilities observed. In this model, the formation of the negative resistance (N-NDR) region was ascribed to the potential-dependent formation/destruction of the inhibitive  $V_2O_5$  layer on the electrode surface. The dynamic system was defined in terms of two variables: electrode potential and surface concentration of  $VO_2^+$  species. Both relaxation oscillations and bistability for conditions similar to the experimental ones were obtained in numerical calculations and a theoretical bifurcation diagram was constructed. The analysis of the system's dynamics in terms of nullclines allowed us to detect directly unattainable unstable steady states associated with both the oscillatory and bistable regimes.

**Keywords** Oscillations · Bistability · Vanadium electrodisolution · Negative resistance · Passivation · Stability analysis · Numerical model

## Introduction

In a previous paper [1], we described the oscillations and bistability reported during the anodic oxidation of vanadium in various aqueous acidic media:  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,

$HNO_3$ ,  $HClO_4$ , and  $CF_3COOH$ . The complexity of these systems is caused, among others, by the relatively fast electrodisolution process, being a source of temporal drift of its characteristics. This makes systematic experimental studies of this process rather difficult. Nevertheless, the dynamic instabilities accompanying the vanadium electrodisolution in various acidic media have not been intensively studied so far, except for primary reports for the occurrence of the oscillations [2], followed by our recent experimental studies [1]. In the case of such complicated systems, theoretical modeling, focused on the properties essential for the onset of dynamic instabilities, is a convenient tool for understanding of the core oscillatory mechanism and its quantitative analysis. The construction of our model and its quantitative parameters refer to the properties of the  $V/H_3PO_4$  system, most intensively studied by us. We also compare the results of our analysis with the characteristics of the electrodisolution of vanadium electrode in other acidic media studied.

## The model of V electrodisolution in $H_3PO_4$

Electrochemical characteristics of the system

Significant parts of the construction of our model follow the approach of Koper and Sluyters to the simulation of the oscillations accompanied with active/passive transition of the solid electrodes [3], which we adapt and extend for the specific features of the  $V/H_3PO_4$  system. The results of our calculations for  $H_3PO_4$  medium are compared with our experimental results.

The first point which has to be clarified in the construction of our model is the choice of vanadium

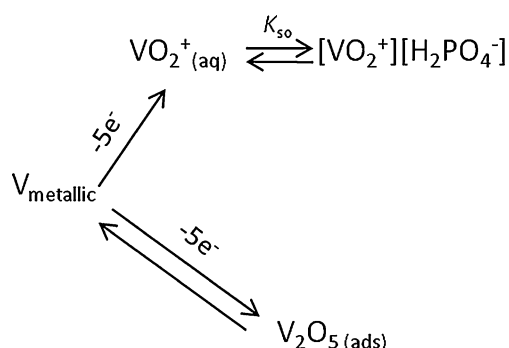
M. T. Gorzkowski · M. Orlik (✉)  
Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Faculty of Chemistry,  
University of Warsaw,  
ul. Pasteura 1,  
PL-02-093 Warsaw, Poland  
e-mail: morlik@chem.uw.edu.pl



species that are involved in electrochemical processes exhibiting dynamic instabilities [4]. The surface of metallic vanadium undergoes spontaneous chemical oxidation in contact with oxygen from the air and in oxygenated aqueous solutions, yielding a layer of  $V_2O_3$ . Under electrochemical conditions, depending on the electrode potential imposed during the anodic polarization, various vanadium(I), vanadium(II), vanadium(III), vanadium(IV), and vanadium(V) species are formed, with the potential-dependent relative proportions. In our case, since the dynamic instabilities of interest occur at relatively positive potentials, compared to  $V(IV)/V(V)$  standard potential, it is not necessary to consider all these possible states, but it is a reasonable simplification to limit the model construction to the metallic vanadium and its compounds at the fifth oxidation states. This thermodynamic reasoning is additionally corroborated by the following direct experimental observations. Already at potentials less positive for ca. 0.3 V than the onset of the oscillations, the trail of blue soluble species of  $V(IV)$ , entering the solution adjacent to vanadium surface, vanishes. The greenish precipitate which forms at similar potentials is a mixed-valence  $V(IV)/V(V)$  compound. Thus, at even more positive potentials where oscillations exist, the assumption of predominantly present  $V(V)$  oxidation state is reasonable. Accordingly, for model purposes, we assumed the scheme of electrochemical processes shown in Fig. 1.

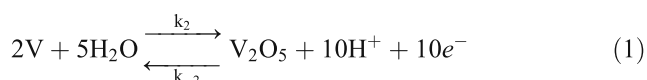
This scheme describes the typical  $I$ - $E$  characteristics of the vanadium anodically polarized to a sufficiently positive potentials, at which the metallic vanadium is oxidized, yielding two kinds of species: soluble  $VO_2^+$  species and adsorbed layer of  $V_2O_5$ . If the solubility product  $K_{so}$  of the  $[VO_2^+][H_2PO_4^-]$  salt is reached,  $VO_2^+$  ions form a (most probably porous) precipitate with  $H_2PO_4^-$ .

The potential-independent chemical equilibrium of the formation/dissolution of this precipitate leads to the



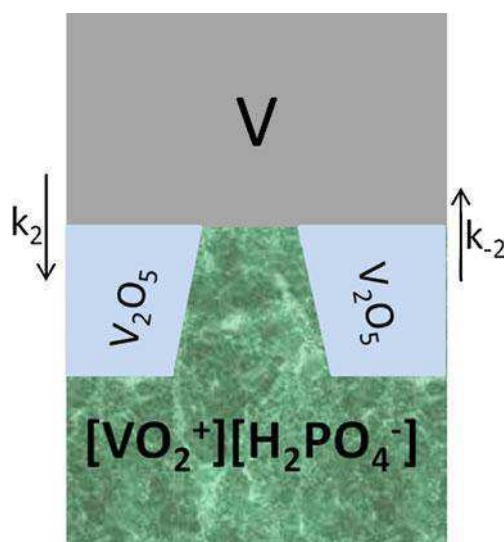
**Fig. 1** Simplified scheme of electrooxidation processes of vanadium anode in phosphate media, limited to steps essential for modeling of the dynamic instabilities

formation of the anodic limiting current on the  $I$ - $E$  characteristics of vanadium electrodisolution. On the other hand, the compact layer of adsorbed  $V_2O_5$  (see Fig. 2) inhibits the electron transfer, and the increasing coverage of this compound with increasing positive potential is a source of an N-shaped negative differential resistance (N-NDR) in the  $I$ - $E$  characteristics. Thus, the potential-dependent adsorption/desorption of  $V_2O_5$ , expressed in terms of a pH-dependent redox equilibrium between  $V_2O_5$  and  $V$ :



is considered a principal source of instabilities in the modeled system. In other words, the purely chemical dissolution of  $V_2O_5$  with  $H^+$  ions was assumed as negligible.

In conclusion, the shape of the  $I$ - $E$  (or  $I$ - $U$ ) dependence, where  $U$  is the external voltage and  $E$  means the interfacial potential drop at the working electrode, in the potential region of interest is determined by the following three factors, of the role increasing with positive potential: (1) the exponential increase of the rate of anodic oxidation of  $V(0)$  to  $VO_2^+$ , (2) the precipitation of  $[VO_2^+][H_2PO_4^-]$  species, the solubility of which decides the limiting value of this current, and (3) the parallel formation of the inhibitive adsorption layer of  $V_2O_5$  that gives rise to the region of the negative differential resistance (NDR).



**Fig. 2** Schematic composition of the  $V$ /solution interface. Potential-dependent oxidation of vanadium leads to a compact, inhibitive layer of  $V_2O_5$ , followed by a porous layer of the  $[VO_2^+][H_2PO_4^-]$  salt

The rate constants  $k_2$  and  $k_{-2}$  of  $V_2O_5$  electrochemical formation and destruction, respectively, depend on the electrode potential in the following way:

$$k_2(E) = k_2^0 e^{\frac{\beta_n F}{RT}(E-E_2^0)} \quad (2)$$

$$k_{-2}(E) = k_{-2}^0 e^{-\frac{\alpha_n F}{RT}(E-E_2^0)} [H^+]^{10} \quad (3)$$

where it was assumed that the stoichiometric coefficient of  $[H^+]$  ions in the reduction of  $V_2O_5$  can be transferred to a rate law. Also, a smaller exponent, perhaps even more realistic, could be assumed, but this factor is not crucial for the model system dynamics due to only small variations of  $[H^+]$  (see below).

The interpretation of the Tafel slope for the  $n$ -electron process is not as straightforward as for the one-electron process and depends on whether the same step controls the rate of the reaction in the anodic and cathodic direction [5, 6]. Therefore, for simplification, it was assumed that the kinetics of (relatively slow)  $V(IV) \rightleftharpoons V(V)$  process determines the overall rate of process (1) and, accordingly, the symmetry factor  $\beta_n$  is equal to  $\beta$  for this one-electron processes, determined before as equal to 0.36 [7]. In turn,  $\alpha_n$  was, in this model, assumed as equal to  $1 - \beta_n$ . This means that, as in homogeneous kinetics, for a multistep (here,  $n$ -electron) process, its overall equilibrium constant will not be expressed as the ratio of rate constants of the rate determining forward and backward processes. The choice of value of  $\beta_n$  is one of the factors that affect the concordance of the experimental and simulated dependences, including the course of dynamic instabilities, but for the determination of qualitative types of behaviors, typical of nonlinear dynamics, are not crucial, contrary to classical electrochemistry, oriented on the exact determination of all thermodynamic and kinetic parameters. Here, Eqs. 1–3 are in fact a way of introducing to the model the potential-dependent electrode coverage of the inhibiting species which explains the N-NDR region on the  $I$ - $E$  curve, when the potential is changed in either anodic or cathodic direction.

Analogous assumption was made in the definition of the anodic faradaic current:

$$I_f = nFAf_R k_1(E) \times T(E) \times S(C_{VO_2^+}) \quad (4)$$

where  $k_1(E)$  is the potential-dependent rate constant of the slowest step  $V(IV) \rightarrow V(V)$  electrode process:

$$k_1(E) = k_1^0 e^{\frac{\beta_n F}{RT}(E-E_1^0)} \quad (5)$$

The backward (electroreduction) reaction was, in this case, neglected as considered negligible at the positive potentials considered. Furthermore, the term  $f_R$  denotes the roughness

factor of the V electrode, which is necessary since the product  $Af_R$  of this factor and of the geometrical electrode surface ( $A$ ) is the real electrode surface area available for the electron transfer. In turn,  $T(E) = 1 - \theta(E)$  (where  $\theta$  is the electrode coverage of  $V_2O_5$ ) is the fraction of the electrode surface free of the inhibitory layer of adsorbed  $V_2O_5$  where the anodic oxidation of  $V(0)$  can occur. Thus, at places covered with  $V_2O_5$ , the anodic process is assumed to be completely inhibited. Finally, quantity  $S$ , as in the Koper's and Sluyters' approach [3], describes the limitation of the vanadium electrodisolution through the solubility product  $K_{so}$  of the porous layer of the  $[VO_2^+][H_2PO_4^-]$  salt:

$$S = 1 - \frac{C_{VO_2^+}}{C_{max}} \quad (6)$$

with the maximum concentration of  $VO_2^+$  species,  $C_{max}$ , defined by the solubility product:

$$K_{so} = C_{max} [H_2PO_4^-] \quad (7)$$

Thus, if initially there are no  $VO_2^+$  ions at the interface, the ones that are formed freely diffuse and migrate towards the bulk of the solution. If, for a given  $H_2PO_4^-$  concentration the solubility product is reached, the probability of such transport decreases to zero. The quantity  $S$  varies thus from zero to 1. The other symbols in Eq. 4 have their usual significance.

According to the above dependences, among ionic forms of phosphoric acid, only  $H_2PO_4^-$  is considered as the species present in substantial amount. Since the acid-base equilibria establish quickly, compared to other processes, the concentration of  $H_2PO_4^-$  ions can be considered as always equal to an equilibrium value and related to the concentration of  $H^+$  ions and  $H_3PO_4$  molecules through the first dissociation constant  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad (8)$$

Since  $H_3PO_4$  is present in excess, compared to the amount consumed in chemical reactions at the electrode, its equilibrium concentration  $[H_3PO_4]$  at the electrode surface can be considered as practically constant and thus also equal to the bulk value, approximated by equilibrium concentration, for a given total concentration of  $H_3PO_4$ .

It is important to note that in the model constructed by Koper and Sluyters [3], the dynamics of  $H^+$  ions, originating from strong acid and transported through migration and diffusion, was important for obtaining the realistic oscillatory solutions. However, in our case, the local concentration of  $[H^+]$  was quickly regulated also by fast dissociation/protonation of only partly dissociated  $H_3PO_4/H_2PO_4^-$  species. In consequence, the local  $[H^+]$  dynamics appeared to be relatively weak and its inclusion

to the model did not generate substantially different results. Therefore, our model does not contain the equation for  $d[H^+]/dt$  dynamics.

Furthermore, the local concentrations of all ions in the solution (outside the double layer) have to meet the electroneutrality condition:

$$C_{VO_2^+} + [H^+] = [H_2PO_4^-] \quad (9)$$

which, combined with Eq. 7 yields the following dependence for  $[H_2PO_4^-]$ :

$$[H_2PO_4^-] = \frac{C_{VO_2^+} + \sqrt{(C_{VO_2^+})^2 + 4K_a[H_3PO_4]}}{2} \quad (10)$$

#### Definition of the dynamic system

The dynamic system is defined in terms of two dynamic variables which are sufficient to model the oscillatory behavior: the electrode potential  $E$  and the surface concentration of  $VO_2^+$  ions. In principle, the dynamics of electrode coverage ( $\theta$ ) of the inhibitive  $V_2O_5$  layer could also be considered, but as our numerical experiments showed, such an extension of the dynamic system does not produce qualitatively different oscillatory regimes (e.g., complex oscillations). In consequence, we applied the steady-state approximation to the  $d\theta/dt$  dynamics, determined by the stoichiometry of Eq. 1:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2(E)(1 - \theta) - k_{-2}(E)\theta[H^+]^{10} \quad (11)$$

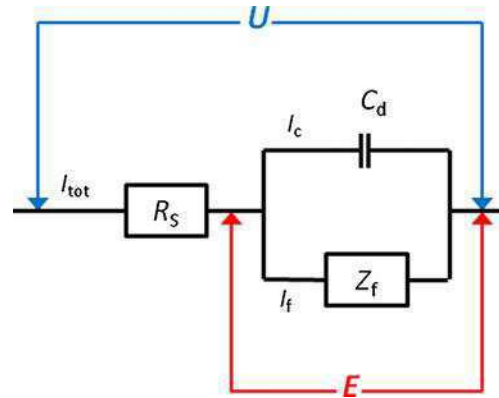
Putting  $d\theta/dt=0$  yields the following steady-state coverage, adapting instantaneously to the given electrode potential:

$$\theta_{ss} = \frac{1}{1 + \frac{k_{-2}^0}{k_2^0} e^{\frac{F}{RT}(E-E_2^0)} [H^+]^{10}} \quad (12)$$

where, as explained above, the ratio of the rate constants  $k_2$  and  $k_{-2}$  does not correspond to the equilibrium constant of the overall  $5e$  process  $V(IV) \rightleftharpoons V(V)$  in the process (1). Further construction of the model is based on the charge conservation principle for the typical equivalent circuit (Fig. 3) with the total current splitted into the faradaic and capacitive components:

$$I_{tot} = I_f + I_c = I_f + Af_R C_d \frac{dE}{dt} \quad (13)$$

where the faradaic current that is given by Eq. 4 and  $C_d$  in the equation for the capacitive current is the differential



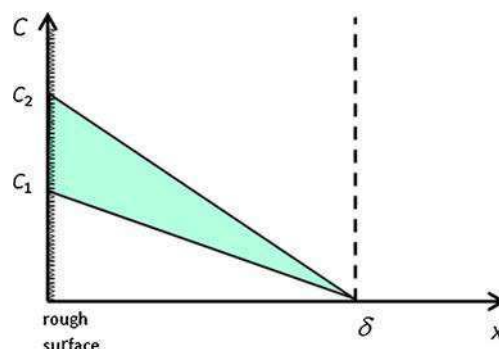
**Fig. 3** Equivalent circuit for the anodic dissolution of V in  $H_3PO_4$  medium. Total current  $I_{tot}$  splits into the capacitive component ( $I_c$ ), flowing through the double layer of capacitance  $C_d$ , and the faradaic component ( $I_f$ ), flowing through the element of impedance  $Z_f$ . The interfacial potential drop at the working electrode  $E$  is smaller than the external voltage  $U$  for the ohmic drop  $I_{tot} R_s$

double layer capacitance per unit area, assumed further for simplicity as a constant, potential-independent value. Since the model reproduces the system's dynamics under dc conditions,  $Z_f$  in Fig. 3 means the zero-frequency impedance of the process.

A combination of Eqs. 4, 6, 12, and 13 yields the following dependence for the dynamics of the electrode potential which is the first of two equations defining the dynamic system considered:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{U - E}{f_R A C_d R_s} - \frac{nFk_1(E)(1 - \theta) \times \left(1 - \frac{C_{VO_2^+}}{C_{max}}\right)}{C_d} \quad (14)$$

The second equation describes the temporal dynamics of the surface concentration of  $VO_2^+$  ions as a consequence of their production due to metallic vanadium electrooxidation and the diffusion and migration towards the bulk of the solution. The basis for its derivation is the Nernst approximation of the linear diffusion layer of thickness  $\delta$ , illustrated by Fig. 4. In



**Fig. 4** Two model-linearized concentration profiles of vanadium species  $VO_2^+$  formed during the anodic electrodisolution of metallic vanadium and distributed in the Nernst diffusion layer of thickness  $\delta$

terms of this scheme, the shaded area denotes the change, in time step  $dt$ , of the amount of soluble vanadium species in the diffusion layer, associated with the change of its surface concentration from  $C_1$  to  $C_2$ , i.e., equal to the area of the triangle:  $\frac{1}{2}(C_2 - C_1)\delta$ . In further treatment of this problem, it is important to realize that the volume of the diffusion layer is practically equal to  $A\delta$ , while the electron transfer occurs at the electrode surface of an effective area  $f_R A$ . Taking into account this condition, one derives the following equation for the dynamics of the surface concentration of  $\text{VO}_2^+$  ions:

$$\frac{dC_{\text{VO}_2^+}}{dt} = \frac{2f_R k_1(E) \times (1 - \theta) \times \left(1 - \frac{C_{\text{VO}_2^+}}{C_{\text{max}}}\right)}{\delta} - \frac{2DC_{\text{VO}_2^+}}{\delta^2} - t_{\text{VO}_2^+} \frac{2nf_R k_1(E) \times (1 - \theta) \times \left(1 - \frac{C_{\text{VO}_2^+}}{C_{\text{max}}}\right)}{z\delta} \quad (15)$$

**Fig. 5** Comparison of the experimental (left: a-1, b-1, c-1) and corresponding simulated (right: a-2, b-2, c-2) oscillatory modes of the vanadium electro-oxidation in phosphate media. Experimental conditions: vanadium electrode (1-mm-diameter vanadium wire, embedded in Teflon), temperature  $T=0^\circ\text{C}$ , scan rate  $\nu=10\text{ mV s}^{-1}$ . Parameters of the model:  $C(\text{H}_3\text{PO}_4)=2\times 10^3\text{ mol m}^{-3}$ ,  $f_R=5$ ,  $T=273\text{ K}$ ,  $C_d=0.2\text{ F m}^{-2}$ ,  $A=7.86\times 10^{-7}\text{ m}^2$ ,  $R_S=180\ \Omega$ ,  $E_1^0=0.768\text{ V}$ ,  $k_1=8\times 10^{-5}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ,  $E_2^0=1.168\text{ V}$ ,  $k_{-2}^0/k_2^0=1\times 10^{-20}\text{ mol}^{-10}\text{ m}^{30}$ ,  $K_{\text{so}}=5.5\times 10^4\text{ mol}^{-2}\text{ m}^6$ , scan rate  $\nu=2\text{ mV s}^{-1}$ . The zero rotation speed of the disk electrode in the experiment (a-1) was in the model calculations (a-2) approximated by low (100 rpm) rotation speed

in which  $D$  is the diffusion coefficient of the  $\text{VO}_2^+$  ions, while their transference number is given by:

$$t_{\text{VO}_2^+} = \frac{\lambda_{\text{VO}_2^+} C_{\text{VO}_2^+}}{\lambda_{\text{VO}_2^+} C_{\text{VO}_2^+} + \lambda_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + \lambda_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad (16)$$

In Eq. 16,  $\lambda_i$ 's are the molar conductivities of the respective ions and  $z$  (equal here to 1) is electric charge, expressed in the units of the elementary charge.

In conclusion, Eqs. 14 and 15 define the dynamic system considered.

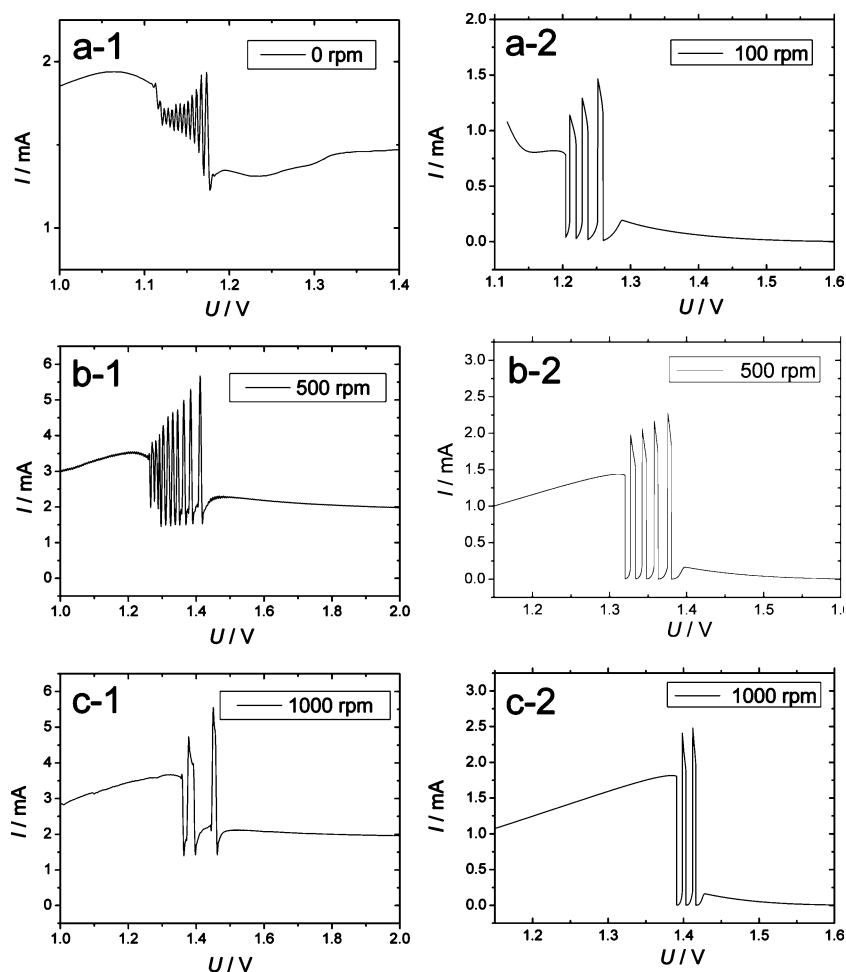
The thickness of diffusion layer was calculated using Eq. 17 [5]:

$$\delta = 1.61 \times D^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{6}} \quad (17)$$

where  $D$  is the diffusion coefficient,  $r$  is the rotation rate ( $\text{rad s}^{-1}$ ), and  $\nu$  is the kinematic viscosity of the solution.

## Results of the modelings

Calculations made in terms of the above model require numerical values of all parameters, some of them being



unknown and thus treated as the adjustable values, like standard rate constants  $k_1^0$ ,  $k_2^0$ ,  $k_{-2}^0$ , formal potentials  $E_1^0$ ,  $E_2^0$ , solubility product  $K_{so}$  of  $[\text{VO}_2^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , as well as the roughness factor  $f_R$ . These unknown values were chosen so that the modeled and experimental dependences are possibly similar to each other within a reasonable computational time.

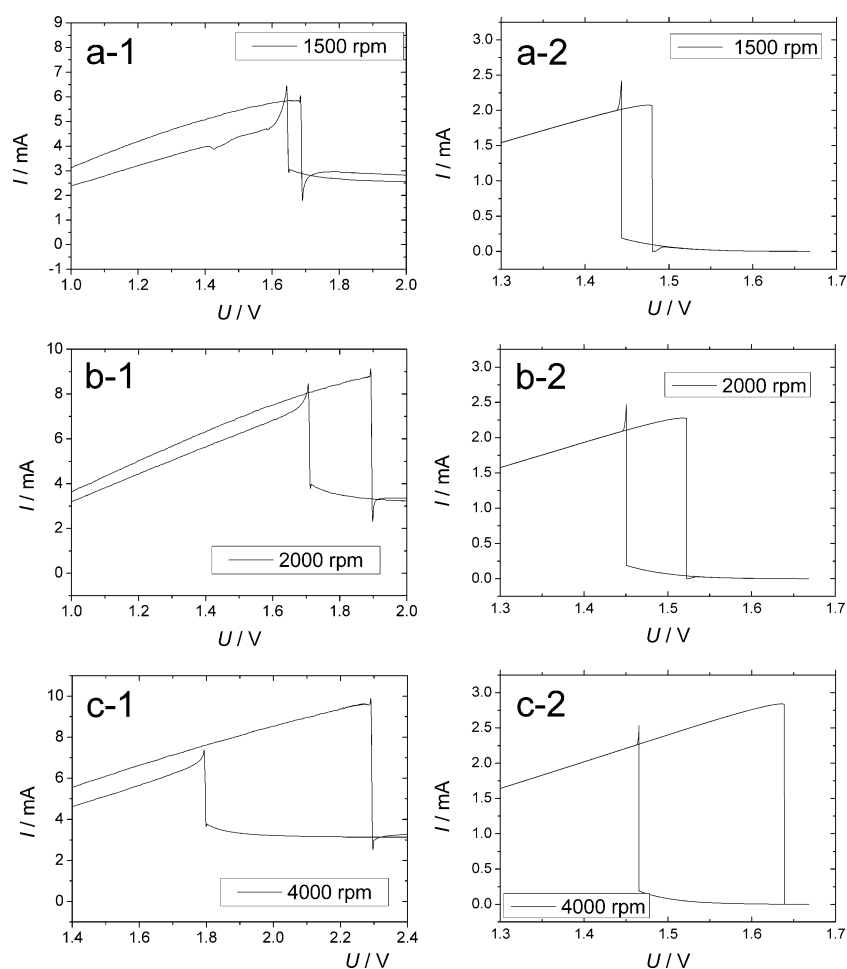
The validity of general construction of our model was confirmed by the fact that, in our numerical calculations, we were able to reproduce both oscillatory and bistable courses of the vanadium electrooxidation for physically reliable parameters and conditions similar to those existing in our experiments [1]. A representative comparison of experimental and simulated oscillatory courses is collected in Fig. 5. All of the theoretical dependences were obtained for the conditions of the rotating disk electrode, which allowed us to assume the appropriate constant thickness of the Nernst diffusion layer, treated as a fixed parameter in every simulation. The simulations also reproduced the definitely relaxation nature of most oscillations, indicating

a significant difference between the time scales of the dynamics of the electrode potential and the surface concentration of vanadium species. Furthermore, as in real experiments, an increase in the disk rotation speed favored the transition to bistable behavior. A representative comparison of experimental and theoretical bistable dependences is shown in Fig. 6.

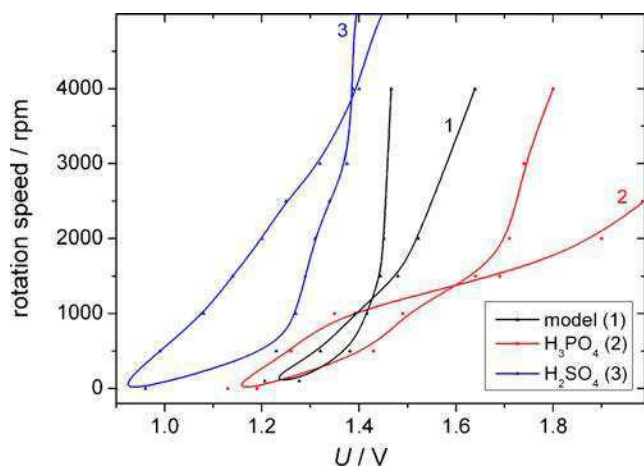
Systematic numerical calculations performed for varying bifurcation parameters, external voltage  $U$  and the rotation speed of the disk electrode, allowed us to construct the theoretical bifurcation diagrams. Figure 7 compares such diagrams with the experimental ones. One notices that the general “fish-like” shape is exhibited by all diagrams. The concordance is not only morphological since, for a given serial resistance used in the experiment, one obtains a similar theoretical bifurcation diagram.

One can conclude that our two-variable model is sufficient for basic model characteristics of the  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$  dynamical system, with respect to periodic oscillations. Since it is also more convenient for the purposes of stability

**Fig. 6** Comparison of the experimental (left: a-1, b-1, c-1) and simulated (right: a-2, b-2, c-2) bistable modes of the vanadium electrooxidation in phosphate media. Experimental conditions: vanadium electrode (1-mm-diameter vanadium wire, embedded in Teflon), temperature  $T=0^\circ\text{C}$ , scan rate  $\nu=10\text{ mV s}^{-1}$ . Parameters of the model:  $C(\text{H}_3\text{PO}_4)=2\times 10^{-3}\text{ mol m}^{-3}$ ,  $f_R=5$ ,  $T=273\text{ K}$ ,  $C_d=0.2\text{ F m}^{-2}$ ,  $A=7.86\times 10^{-7}\text{ m}^2$ ,  $R_s=180\ \Omega$ ,  $E_1^0=0.768\text{ V}$ ,  $k_1=8\times 10^{-5}\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ,  $E_2^0=1.168\text{ V}$ ,  $k_{-2}^0/k_2^0=1\times 10^{-20}\text{ mol}^{-10}\text{ m}^{30}$ ,  $K_{sol}=5.5\times 10^4\text{ mol}^{-2}\text{ m}^6$ , scan rate  $\nu=2\text{ mV s}^{-1}$ . Rotation speed of the vanadium disk electrode shown in respective diagrams







**Fig. 7** Theoretical bifurcation diagram (*I*) corresponding to the model system (Eqs. 14 and 15), compared with the experimental ones (2, 3) taken from Fig. 13 in [1], recorded for  $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$

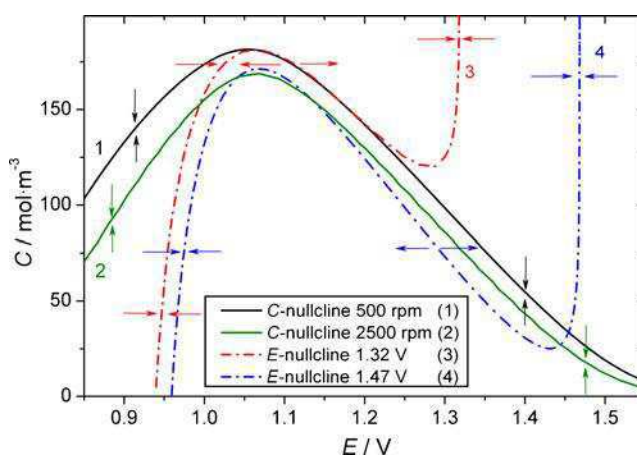
analysis than any higher-dimensional case, we shall limit our further considerations to the phase space defined by Eqs. 14 and 15.

Before such analysis is performed, it is still interesting to compare the essential morphology of our simulated dependences with the typical oscillatory courses recorded for various acids, different from the phosphoric one [1]. One then concludes that the results for  $\text{H}_3\text{PO}_4$  include morphological elements specific for other acids. For small rotation rates and large external resistances, the simulations resemble the oscillatory behavior reported for  $\text{HClO}_4$  during the reverse scan. Furthermore, the qualitative concordance was even better than for  $\text{H}_3\text{PO}_4$  since in both the experiments and the simulations the oscillations occurred only on the branch of the  $I$ - $E$  dependence exhibiting a negative slope under dc conditions. Such similarities are not surprising: the differences between these systems should be of rather quantitative than qualitative nature since the essential passivation/dissolution mechanism of instabilities should be full of analogies, and the mathematical core of the model should be also the same or very similar. However, such comparison indicates also that the  $\text{V}/\text{H}_3\text{PO}_4$  system can be considered as the most complex dynamical system that we have studied [1] as it reveals the oscillations on both the negative and positive branches, in line with the negative resistance partly hidden under dc conditions. One can suppose that these differences are due to various composition and structure (porosity) of sparingly soluble vanadium compounds, formed in contact with various acidic media.

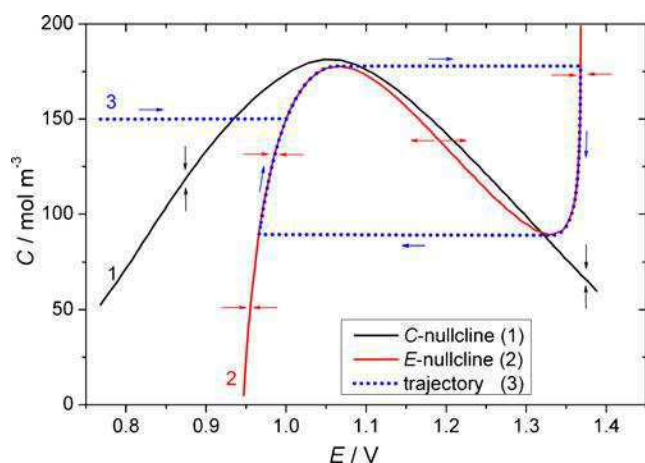
## Stability analysis

A standard and powerful technique of nonlinear dynamics is the linear stability analysis of steady states [8]. However, it refers not to the original but to the linearized equations. Therefore, in order to study our original nonlinear model system, we used the nullclines [9] of Eqs. 14 and 15, i.e., dependences  $C$  vs.  $E$  derived from Eqs. 14 and 15 each independently set to zero. Accordingly, the intersection of nullclines, corresponding to the simultaneous meeting of the conditions,  $dE/dt=dC/dt=0$ , determines the possible steady state(s) of the system, for given control parameters. The advantage of nullcline-based analysis is that it conveys the nonlinear information about the system's dynamics around the respective steady state. The nullclines and the phase trajectories of our dynamic system were plotted with the use of XPP-AUT v. 5.99 software [10].

Figure 8 shows the representative collection of nullclines of Eqs. 14 and 15 plotted for two values of Nernst diffusion layer thickness  $\delta$  (determined by the disk rotation speed) and two external voltages  $U$ . Since the external voltage exists only in Eq. 14, and the diffusion layer thickness only in Equation 15, the course of each of the nullclines in the  $E$ - $C$  space depends solely either on  $U$  or on  $\delta$ . In turn, Fig. 9 shows the exemplary pair of those nullclines with the corresponding phase trajectory (stable limit cycle) superimposed. The course of this trajectory confirms that the electrode potential  $E$  is a fast variable compared to the surface concentration, the dynamic characteristics of which are typical of the N-NDR systems (i.e., system with N-shaped region of negative differential resistance, analyzed

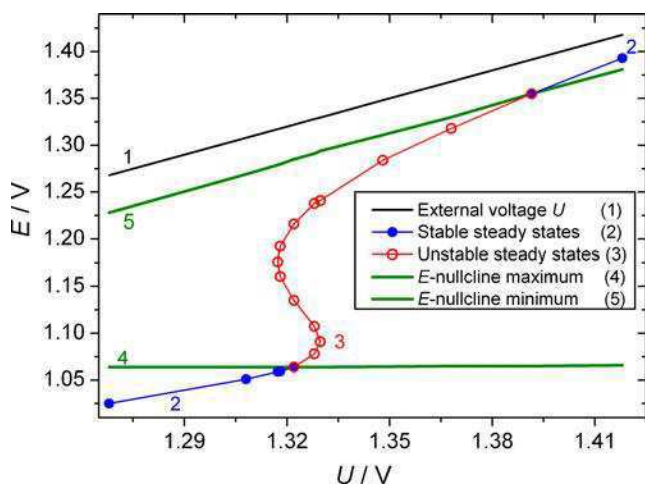


**Fig. 8** Exemplary nullclines for the dynamic system (Eqs. 14 and 15), constructed for two rotation speeds and two external voltages  $U$ . The direction of the arrows denotes the sign of appropriate derivatives  $dE/dt$  and  $dC/dt$

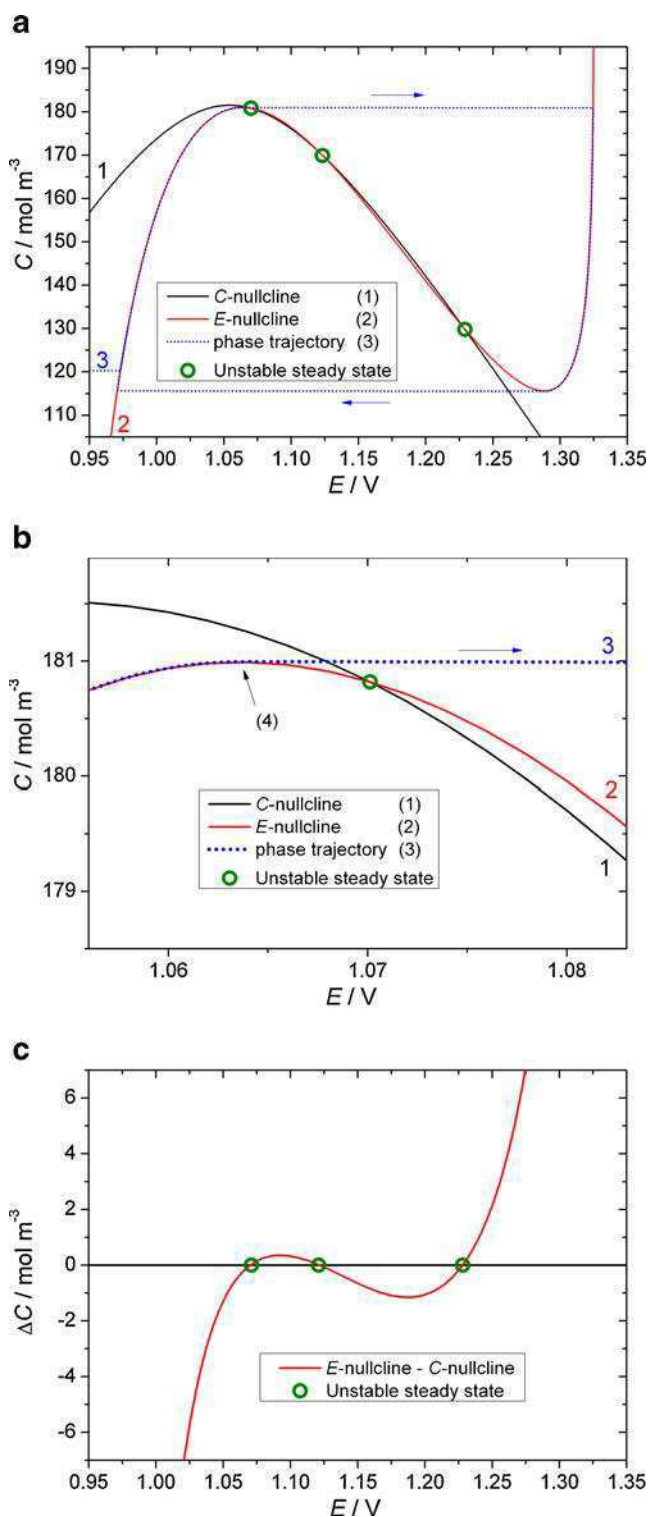


**Fig. 9** Exemplary pair (1, 2) of nullclines (for  $U=1.368$  V, rotation speed=500 rpm) and the corresponding phase trajectory (3) for a system exhibiting relaxation oscillations. The system quickly adjusts to the  $E$ -nullcline and travels along it towards the  $C$ -nullcline. Between the local maximum and minimum, the branch of the  $E$ -nullcline is unstable and the system jumps to a stable branch

by Koper [11]; see also [12] for review of NDR types). As for relaxation oscillations, the phase trajectory consists of almost horizontal sections, meaning almost instantaneous adjustments to  $E$ -nullcline, followed by slow travel along and close to this nullcline. The system travels so up to the point of the maximum (or minimum) of  $E$ -nullcline, where the concentration change makes the system apart from the  $E$ -nullcline, causing acceleration and sudden jump of the electrode potential to another branch of  $E$ -nullcline, as shown in Fig. 9. In an analogous



**Fig. 10** Theoretical bifurcation diagram with  $U$  as bifurcation parameter for rotation speed 500 rpm, constructed based on the course of nullclines. The imposed external voltage  $U$  is denoted by line 1. Steady states 2 are stable while steady states 3, lying between the maximum (4) and minimum (5) of  $E$ -nullcline, are unstable. Oscillations, of the amplitude defined by the distance between lines 4 and 5, occur when no steady state is stable for a given external voltage  $U$

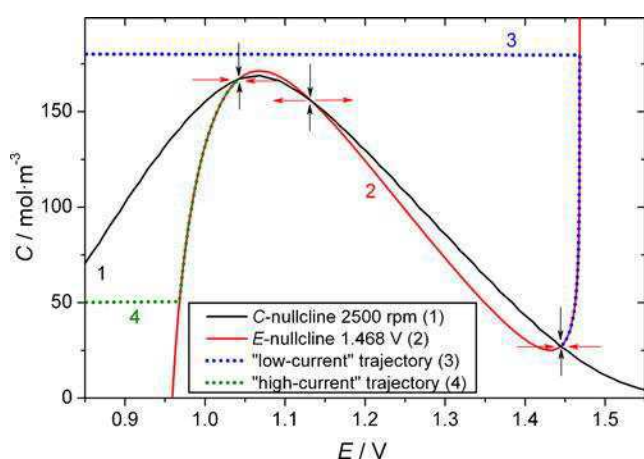


**Fig. 11** **a** The course of nullclines and of the phase trajectory for the case of three unstable steady states (rotating speed 500 rpm,  $U=1.325$  V). **b** Magnified section of **a** showing the phase trajectory leaving the  $E$ -nullcline at point 4 and passing by the unstable steady state. **c** The difference between nullclines

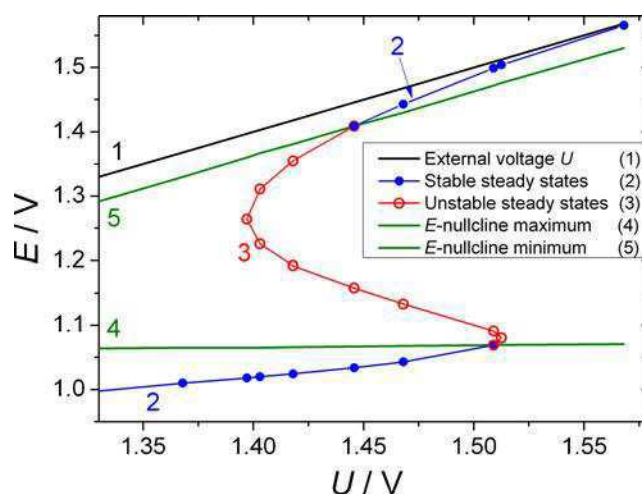
way, the stability of any steady state (ss) may be easily deduced: it is stable for  $E_{ss}$  values lower (higher) than for local maximum (minimum) or unstable if  $E_{ss}$  is placed between the local maximum and the local minimum of  $E$ -nullcline.

Using such diagnosis of stability of steady states, it is instructive to correlate their parameters with various dynamic regimes. Figure 10 shows, constructed in this way, the bifurcation diagram, which collects the stable and unstable steady states and stable oscillations, for constant (moderate) speed rotation rate and increasing values of external voltage  $U$ . For low values of  $U$ , the system is monostable. Upon increasing  $U$ , the single, stable steady state loses its stability at ca. 1.32 V, and the oscillations set in, with the amplitude covering the distance between the minimum and maximum of the  $E$ -nullclines. The diagram shows that, within the oscillatory region, one to three unstable steady states can coexist. At  $U$  close to 1.39 V, the oscillations cease and the system returns to monostable behavior. Figure 11 shows, as an example, how three unstable steady states are detected through the course of nullclines which, due to opposite curvatures, intersect three times. Upon variation of  $U$ , the  $E$ -nullcline would move without changing its shape, but the number of its intersections with  $C$ -nullcline would change.

Figure 12 illustrates the bistable regime for higher rotation speed, when only bistability is observed. Then, the nullclines intersect before the local maximum and after local minimum. A system traveling slowly along  $E$ -nullcline towards  $C$ -nullcline reaches the intersection and sets into this stable steady state. Between the two possible steady states, the unstable saddle point is observed.



**Fig. 12** Nullclines and phase trajectories for a bistable system ( $U=1.468$  V; rotation speed =2,500 rpm). “Low-current” (“high-current”) means trajectories tending to low-current (high-current) stable steady state



**Fig. 13** Theoretical bifurcation diagram with  $U$  as bifurcation parameter for rotation speed 2,500 rpm, constructed based on the course for nullclines. The imposed external voltage  $U$  is denoted by line 1. Steady states 2 are stable while steady states 3, lying between the maximum (4) and minimum (5) of  $E$ -nullcline, are unstable. In the region where upper and lower branches of stable steady states (2) coexist, the system exhibits bistability

Figure 13 shows these characteristics for varying  $U$ . The two (“upper” and “lower”) branches of stable steady states partly overlap, giving rise to a bistable behavior for  $U$  between ca. 1.44 and 1.51 V. The fold of steady states is completed by unstable steady states.

## Summary and conclusions

Following our experimental results on the oscillatory and bistable vanadium electrooxidation in phosphoric acid medium [1], we constructed a theoretical model of the  $V/H_3PO_4$  passivation/dissolution system which allowed us to reproduce the basic dynamic instabilities observed. In this model, the formation of the negative resistance (N-NDR) region was ascribed to the potential-dependent formation/destruction of the  $V_2O_5$  layer on the electrode surface which, in the places free of that adsorbate, dissolved anodically with the formation of  $VO_2^+$  ions that could produce porous precipitate with  $H_2PO_4^-$  ions, when the solubility product was exceeded. The electrochemical dynamic system considered was defined in terms of two variables: electrode potential and surface concentration of  $VO_2^+$  species. In spite of various simplifications, theoretical bifurcation diagrams were reasonably concordant with the experimental ones. In addition, we described the system’s dynamics in terms of nullclines, the analysis of which allowed us to detect directly inaccessible unstable steady states associated with both the oscillatory and bistable regimes.



**Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Noncommercial License which permits any noncommercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author(s) and source are credited.

## References

1. Gorzkowski MT, Wesółowska A, Jurczakowski R, Ślepski P, Darowicki K, Orlik M (2011) Electrochemical oscillations and bistability during anodic dissolution of vanadium electrode in acidic media—part I. Experiment. *J Solid State Electrochem*. doi:10.1007/s10008-011-1463-z
2. Alonzo V, Darchen A, Le Fur E, Pivan JY (2006) *Electrochim Acta* 51:1990–1995
3. Koper MTM, Sluyters JH (1993) *J Electroanal Chem* 347:31–48
4. Bard AJ, Parsons R, Jordan J (1985) Standard potentials in aqueous solutions. International Union of Pure and Applied Chemistry, New York, pp 507–523
5. Bard AJ, Faulkner LR (2001) *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2nd edn. Wiley, New York, pp 107–115
6. Galus Z (1994) *Fundamentals of electrochemical analysis*, 2nd edn. Ellis Horwood, New York, p 108
7. Bard AJ (1976) *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, vol VII. Marcel Dekker, New York
8. Strogatz SH (1998) *Nonlinear dynamics and chaos*. Perseus Books, Reading, p 150
9. Kaplan D, Glass L (1995) *Understanding nonlinear dynamics*. Springer, New York, p 226
10. <http://www.math.pitt.edu/~bard/xpp/xpp.html>
11. Koper MTM (1992) *Electrochim Acta* 37:1771–1778
12. Krischer K (2003) Nonlinear dynamics in electrochemical systems. In: Kolb DM, Alkire RC (eds) *Advances in electrochemical sciences and engineering*. Wiley, Weinheim, p 89